

Engelhard Koch

**Verfahren zur quantitativen präparativen
Stofftrennung mit Hilfe der Gegenstromextraktion**

Frankfurt am Main 1965

VERFAHREN ZUR QUANTITATIVEN PRÄPARATIVEN STOFFTRENNUNG
MIT HILFE DER GEGENSTROMEXTRAKTION

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktor-Grades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Engelhard Koch
aus Frankfurt/Main

1965

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Frankfurt am Main.

Dekan : Prof. Dr. Lehmann

Berichterstatter : Prof. Dr. Stauff

Prof. Dr. Staude

Tag der mündlichen Prüfung : 1. Juni 1965



Inhaltsangabe

1. Erörterung der theoretischen Grundlagen der Gegenstromextraktion in einer Extraktionskolonne, in einer solchen mit Rückfluß und in einem Verfahren mit zwei Kolonnen, bei welchem der Rückextrakt der zweiten Kolonne die gleiche relative Zusammensetzung der zu trennenden Komponenten besitzen soll wie die Ausgangsmischung.
2. Experimentelle Prüfung der Theorie für die Verfahren mit einer und zwei Kolonnen an geeichten Scheibel-Extraktionskolonnen mit 4 - 5 theoretischen Kammern mittels des Systems o- und p-Toluidin, verteilt zwischen Benzol und wässriger Na-Citratlösung vom p_H 3,2. Analyse der Toluidine durch Titration und Spektroskopie.
3. Bestätigung der theoretischen Voraussagen für die Abtrennung beider Komponenten (o- und p-Toluidin) in gleicher Reinheit bei einem Strömungsverhältnis von $q_m = (k_1 \cdot k_2)^{-1/2}$ in der ersten und $1/q_m$ in der zweiten Kolonne und Diskussion der sich hierbei ergebenden Verhältnisse.
4. Theoretische und experimentelle Prüfung eines Verfahrens, welches die Gewinnung nur einer Komponente zum Ziel hat (entsprechend der gewöhnlichen Extraktion in einer Kolonne), wobei der Rückextrakt der zweiten Kolonne ebenfalls die gleiche relative Zusammensetzung wie die Ausgangslösung besitzt. Die hierzu theoretisch abgeleitete Bedingung $q_1/q_2 = 1/k_1 \cdot k_2$ konnte experimentell bestätigt werden. Auch dieses Verfahren besitzt gegenüber anderen bekannten Verfahren deutliche Vorteile.

Extraktionsverfahren zur Auftrennung eines Stoffgemisches oder Abtrennung einer der Komponenten des Gemisches sind seit langem bekannt. Einen wesentlichen Fortschritt stellt für diese Verfahren die Einführung der Gegenstromarbeitsweise dar und als Gegenstromextraktion gewinnen sie steigend an Bedeutung. (1)

Bei einer Gegenstromextraktion wird das Ausgangsgemisch in einem bestimmten Lösungsmittel gelöst und diese beladene Phase in einer Gegenstromextraktionskolonne (2) mit einem mit dem Lösungsmittel nicht oder wenig mischbaren Extraktionsmittel behandelt. Unter einer Gegenstromextraktionskolonne soll hierbei ein Apparat verstanden werden, in welchem zwei Flüssigkeiten in mehreren Stufen jeweils gemischt und danach so getrennt werden, daß die eine Flüssigkeit in die vorhergehende und die andere in die nachfolgende Stufe fließt. In jeder Stufe können sich die in den Flüssigkeiten gelösten Stoffe entsprechend ihrem Verteilungsgleichgewicht verteilen.

Die Menge eines Stoffes, die sich nach dem Prozeß in dem Extrakt oder noch in der ursprünglichen beladenen Phase, dem Kaffinat, befindet, ist von folgenden Faktoren abhängig:

1. Dem Verteilungsfaktor β , der sich als Produkt aus dem Verteilungskoeffizienten k des Stoffes und dem Verhältnis q der Strömungsgeschwindigkeiten des Extraktionsmittels und der beladenen Phase ergibt.
2. Der Trennleistung der Kolonne, welche angibt, wie oft sich in der Kolonne das theoretische Verteilungsgleichgewicht einstellt.

Theoretische Grundlagen

Die theoretischen Grundlagen der Gegenstromextraktion, wie die Abhängigkeit des Reinheitsgrades und der Mengen der abgetrennten Komponenten von der Trennleistung der verwendeten

Apparatur, den Eigenschaften der zu trennenden Stoffe und der benutzten Lösungsmittel, sowie deren Strömungsverhältnis wurden bereits in einer Reihe von Arbeiten untersucht. (3)

Beispielsweise wird von Hunter und Nash (4) als Beziehung zwischen dem Strömungsverhältnis der beiden Lösungsmittel, der Trennleistung der Kolonne und der Ausbeute an der gewünschten Substanz folgende Beziehung angegeben:

$$\gamma = \frac{c_n}{c_0} = \frac{1 - \beta}{1 - \beta^{n+1}} \quad (1)$$

Hierbei bedeuten:

$\gamma = \frac{c_n}{c_0}$ = der Bruchteil an nicht extrahiertem Stoff nach n Extraktionsstufen im Raffinat

c_0 = Konzentration der beladenen Phase zu Beginn des Verfahrens

c_n = Konzentration der beladenen Phase nach der n. Stufe, also Konzentration des Raffinats.

$\beta = k \cdot q$ = Verteilungsfaktor

k = Verteilungskoeffizient zwischen Extraktionsmittel und beladener Phase

q = Strömungsverhältnis = V_E/V_R (des Extraktionsmittels zum Raffinat)

V = Strömungsgeschwindigkeit in Volumeneinheiten / Zeit.

n = Anzahl der theoretischen Stufen der Apparatur.

Extraktionsverfahren zur Auftrennung eines Stoffgemisches oder Abtrennung einer der Komponenten des Gemisches sind seit langem bekannt. Einen wesentlichen Fortschritt stellt für diese Verfahren die Einführung der Gegenstromarbeitsweise dar und als Gegenstromextraktion gewinnen sie steigend an Bedeutung. (1)

Bei einer Gegenstromextraktion wird das Ausgangsgemisch in einem bestimmten Lösungsmittel gelöst und diese beladene Phase in einer Gegenstromextraktionskolonne (2) mit einem mit dem Lösungsmittel nicht oder wenig mischbaren Extraktionsmittel behandelt. Unter einer Gegenstromextraktionskolonne soll hierbei ein Apparat verstanden werden, in welchem zwei Flüssigkeiten in mehreren Stufen jeweils gemischt und danach so getrennt werden, daß die eine Flüssigkeit in die vorhergehende und die andere in die nachfolgende Stufe fließt. In jeder Stufe können sich die in den Flüssigkeiten gelösten Stoffe entsprechend ihrem Verteilungsgleichgewicht verteilen.

Die Menge eines Stoffes, die sich nach dem Prozeß in dem Extrakt oder noch in der ursprünglichen beladenen Phase, dem Kaffinat, befindet, ist von folgenden Faktoren abhängig:

1. Dem Verteilungsfaktor β , der sich als Produkt aus dem Verteilungskoeffizienten k des Stoffes und dem Verhältnis q der Strömungsgeschwindigkeiten des Extraktionsmittels und der beladenen Phase ergibt.
2. Der Trennleistung der Kolonne, welche angibt, wie oft sich in der Kolonne das theoretische Verteilungsgleichgewicht einstellt.

Theoretische Grundlagen

Die theoretischen Grundlagen der Gegenstromextraktion, wie die Abhängigkeit des Reinheitsgrades und der Mengen der abgetrennten Komponenten von der Trennleistung der verwendeten

Apparatur, den Eigenschaften der zu trennenden Stoffe und der benutzten Lösungsmittel, sowie deren Strömungsverhältnis wurden bereits in einer Reihe von Arbeiten untersucht. (3)

Beispielsweise wird von Hunter und Nash (4) als Beziehung zwischen dem Strömungsverhältnis der beiden Lösungsmittel, der Trennleistung der Kolonne und der Ausbeute an der gewünschten Substanz folgende Beziehung angegeben:

$$\gamma = \frac{c_n}{c_0} = \frac{1 - \beta}{1 - \beta^{n+1}} \quad (1)$$

Hierbei bedeuten:

$\gamma = \frac{c_n}{c_0}$ = der Bruchteil an nicht extrahiertem Stoff nach n Extraktionsstufen im Raffinat

c_0 = Konzentration der beladenen Phase zu Beginn des Verfahrens

c_n = Konzentration der beladenen Phase nach der n. Stufe, also Konzentration des Raffinats.

$\beta = k \cdot q$ = Verteilungsfaktor

k = Verteilungskoeffizient zwischen Extraktionsmittel und beladener Phase

q = Strömungsverhältnis = V_E/V_R (des Extraktionsmittels zum Raffinat)

V = Strömungsgeschwindigkeit in Volumeneinheiten / Zeit.

n = Anzahl der theoretischen Stufen der Apparatur.

Voraussetzung für diese einfache Beziehung ist jedoch, daß der Kolonne reines Extraktionsmittel zugeführt wird.

Die Gl. (1) wird meist in der Form $\beta = f(\gamma)$ gegen verschiedene n dargestellt, wie z.B. nach Underwood⁽⁵⁾. Um jedoch übersichtlicher erkennen zu können, welche Menge der gewünschten Substanz bei gegebenem β und n im Raffinat der Kolonne zurückbleibt, soll diese Gleichung in der Form $\gamma = f(n)$ für verschiedene β in der Abb. 1 aufgetragen werden.

Bei $\beta < 1$ bleibt mit fallendem β ein immer größerer Anteil der Ausgangsmenge im Raffinat zurück und dieser Anteil bleibt von einer bestimmten Kammerzahl ab konstant.

Bei $\beta = 1$, der strichpunktiert gezeichneten, extrapolierten Kurve kann der Stoff erst bei einer unendlichen Anzahl von Stufen aus dem Raffinat entfernt werden.

Bei $\beta > 1$ wird die Komponente bereits bei einer endlichen Anzahl von Stufen aus dem Raffinat entfernt, und zwar sind desto weniger Stufen erforderlich, je größer β ist.

Da bei vorgegebenem k durch geeignete Wahl von q jedes beliebige β eingestellt werden kann, läßt sich jede Komponente mit beliebigem k quantitativ aus der Ausgangslösung entfernen.

Liegen in der Ausgangslösung nun zwei Komponenten mit verschiedenen Verteilungskoeffizienten vor, so kann man das Strömungsverhältnis so wählen, daß die Komponente mit dem größeren Verteilungskoeffizienten vollkommen aus der Ausgangslösung entfernt wird. Gleichzeitig geht jedoch auch ein bestimmter Prozentsatz der Komponente mit dem kleineren Verteilungskoeffizienten in den Extrakt und dieser Prozentsatz ist desto größer, je geringer der Unterschied der Verteilungskoeffizienten der beiden Stoffe ist.

Aus der Gl. 1 ergeben sich bei vorgegebenem k_1 und k_2 und einem bestimmten q , also für β_1 und β_2 , die im Raffinat verbleibenden Mengen der beiden Stoffe.

Definiert man den Reinheitsgrad $\mathcal{V}$ der Komponente 1 im Raffinat als Verhältnis von c_{n1}/c_{n2} , so ist:

$$\mathcal{V}_{1R} = \frac{c_{n(1)}}{c_{n(2)}} = \frac{(1-\beta_1) \cdot (1-\beta_2^{n+1})}{(1-\beta_2) \cdot (1-\beta_1^{n+1})} \quad (2)$$

Hieraus ergibt sich der Reinheitsgrad in Prozent zu:

$$R = \frac{100 \mathcal{V}}{1 + \mathcal{V}} \quad (3)$$

Im Extrakt muß die Differenz der in der Raffinatphase eintretenden und austretenden Stoffmengen auftreten, da die Gesamtmenge der Stoffe konstant sein muß. Ist z_n die Konzentration einer Substanz im Extrakt, so gilt:

$$z_n \cdot v_E = (c_o - c_n) \cdot v_R \quad \text{und daher}$$

$$z_n = \frac{c_o}{q} \left(1 - \frac{1 - \beta}{1 - \beta^{n+1}} \right) \quad (4)$$

Als Reinheitsgrad der Komponente 2 im Extrakt ergibt sich dann:

$$\mathcal{V}_{2E} = \frac{z_{n2}}{z_{n1}} = \frac{\frac{c_{o2}}{q} \left(1 - \frac{1 - \beta_2}{1 - \beta_2^{n+1}} \right)}{\frac{c_{o1}}{q} \left(1 - \frac{1 - \beta_1}{1 - \beta_1^{n+1}} \right)}$$

und hieraus:

$$\mathcal{V}_{2E} = \frac{c_{o2} \left(1 - \frac{c_{n2}}{c_{o2}} \right)}{c_{o1} \left(1 - \frac{c_{n1}}{c_{o1}} \right)} \quad (5)$$

Die günstigsten Voraussetzungen sind nach Hunter und Nash (4) dann gegeben, wenn β_1 möglichst viel kleiner und β_2 möglichst viel größer als 1 gewählt wird. Dies trifft zu, wenn man das Strömungsverhältnis der beiden Phasen auf den reziproken Wert des geometrischen Mittels der Verteilungskoeffizienten der zu trennenden Stoffe einstellt, nämlich auf:

$$q_m = \frac{1}{\sqrt{k_1 \cdot k_2}} \quad (6)$$

Definiert man ferner k_2/k_1 als α , wobei k_2 größer als k_1 ist, so ergibt sich aus der Gl. 1 für ein Zweikomponentensystem, wenn q_m eingestellt wird, als nicht extrahierter Bruchteil der Komponente 1:

$$\frac{c_{n(1)}}{c_{o(1)}} = \frac{1 - 1/\sqrt{\alpha}}{1 - (1/\sqrt{\alpha})^{n+1}} \quad (7)$$

und der Komponente 2:

$$\frac{c_{n(2)}}{c_{o(2)}} = \frac{1 - \sqrt{\alpha}}{1 - (\sqrt{\alpha})^{n+1}} \quad (8)$$

folglich als Reinheitsgrad der Komponente 1 im Raffinat nach Gl. 2:

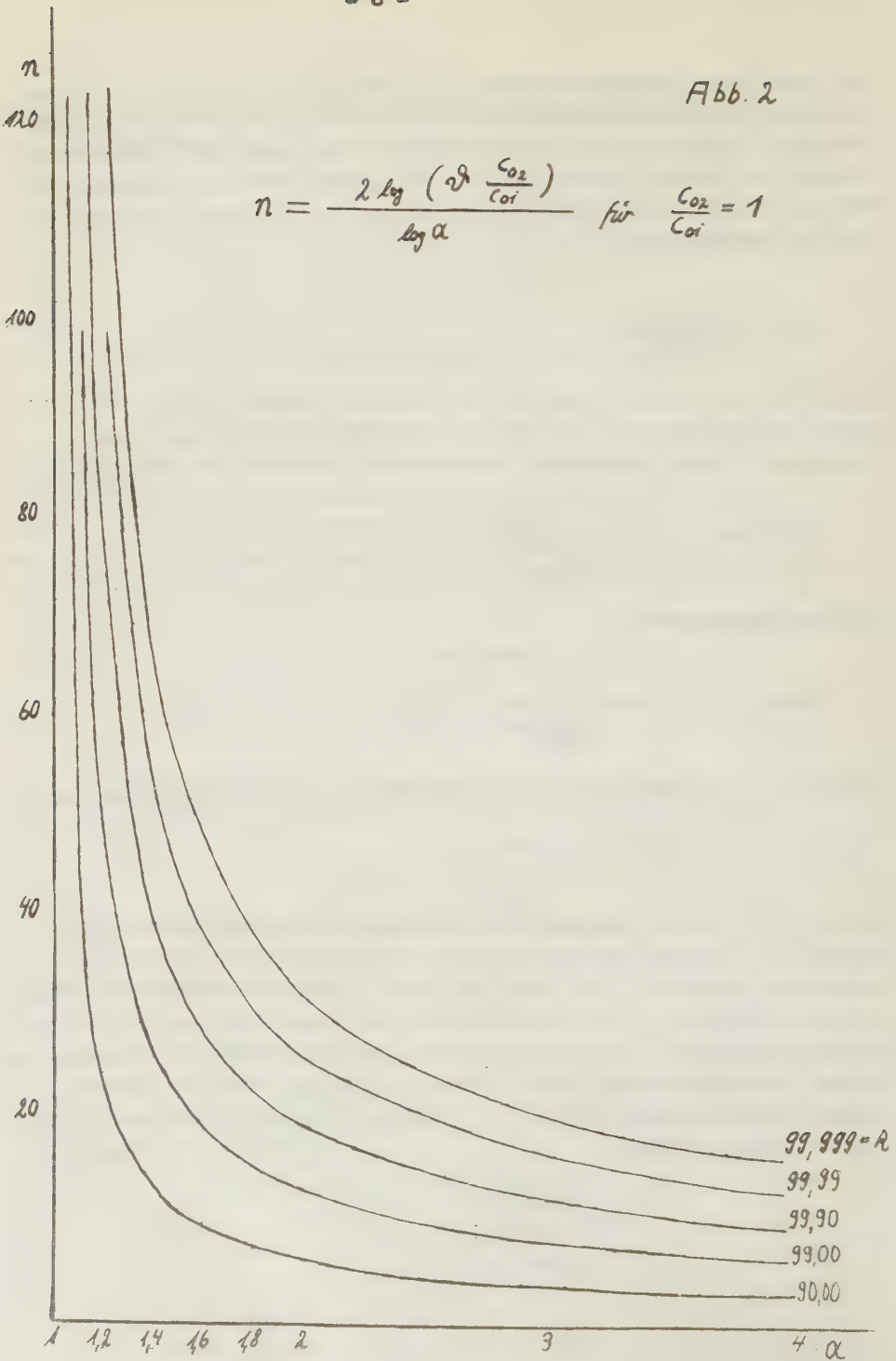
$$\eta_{1R} = \frac{c_{o(1)}}{c_{o(2)}} \cdot \alpha^{n/2} \quad (9)$$

Die Gl. 9 gibt den Zusammenhang an zwischen dem Reinheitsgrad der im Raffinat isolierten Komponente 1, dem Verhältnis der Verteilungskoeffizienten k_2/k_1 , dem sich aus diesen Verteilungskoeffizienten ergebenden q_m , sowie der Anzahl der theoretischen Stufen der Apparatur und den Ausgangskonzentrationen der beiden Stoffe. Aus dieser Gleichung ergibt sich die zur Erzielung eines bestimmten Reinheitsgrades des Stoffes 1 im Raffinat erforderliche Anzahl der theoretischen Stufen zu:

$$n = \frac{2 \log \left(\sqrt{\frac{c_{o(2)}}{c_{o(1)}}} \right)}{\log \alpha} \quad (10)$$

Abb. 2

$$n = \frac{2 \log \left(\sqrt{\frac{c_{02}}{c_{01}}} \right)}{\log \alpha} \quad \text{für} \quad \frac{c_{02}}{c_{01}} = 1$$



Diese Gleichung ist für $c_{02}/c_{01} = 1$ in der Abb. 2 aufgetragen, wobei als unabhängige Variable α und $R = 100 \beta / (1 + \beta)$, der Reinheitsgrad in Prozent, als Parameter gewählt sind. Je mehr sich α gegen 1 nähert, eine desto größere Anzahl von Stufen ist erforderlich, um die Komponente 1 in gleich hohem Reinheitsgrad im Raffinat abzutrennen.

Bei jeder Trennung ist grundsätzlich Arbeit aufzuwenden, schon wegen des damit verbundenen Entropiegewinnes. Bei der Extraktion teilt sich diese Arbeit auf in die Betriebsenergie der Kolonne und die Verdampfungsenergie, welche erforderlich ist, um die abgetrennte Komponente wieder auf die Ausgangskonzentration einzuengen. Die Betriebsenergie der Kolonne ist abhängig von den physikalischen Eigenschaften der zu trennenden Stoffe, der verwendeten Lösungsmittel und der Art der Kolonne. Wie die zum Einengen der abgetrennten Komponente erforderliche Konzentrierungsenergie von der Trennleistung der Kolonne abhängt, zeigt folgende Betrachtung:

Der Reinheitsgrad der abgetrennten Komponente ist nach Gl. 9 unter der Voraussetzung, daß man bei q_m arbeitet, von der Trennleistung der Kolonne abhängig.

Für q_m ergibt sich das Verdünnungsverhältnis v^x der abgetrennten Substanz aus der Gl. 7, da die Verdünnungen den Konzentrationen umgekehrt proportional sind, zu:

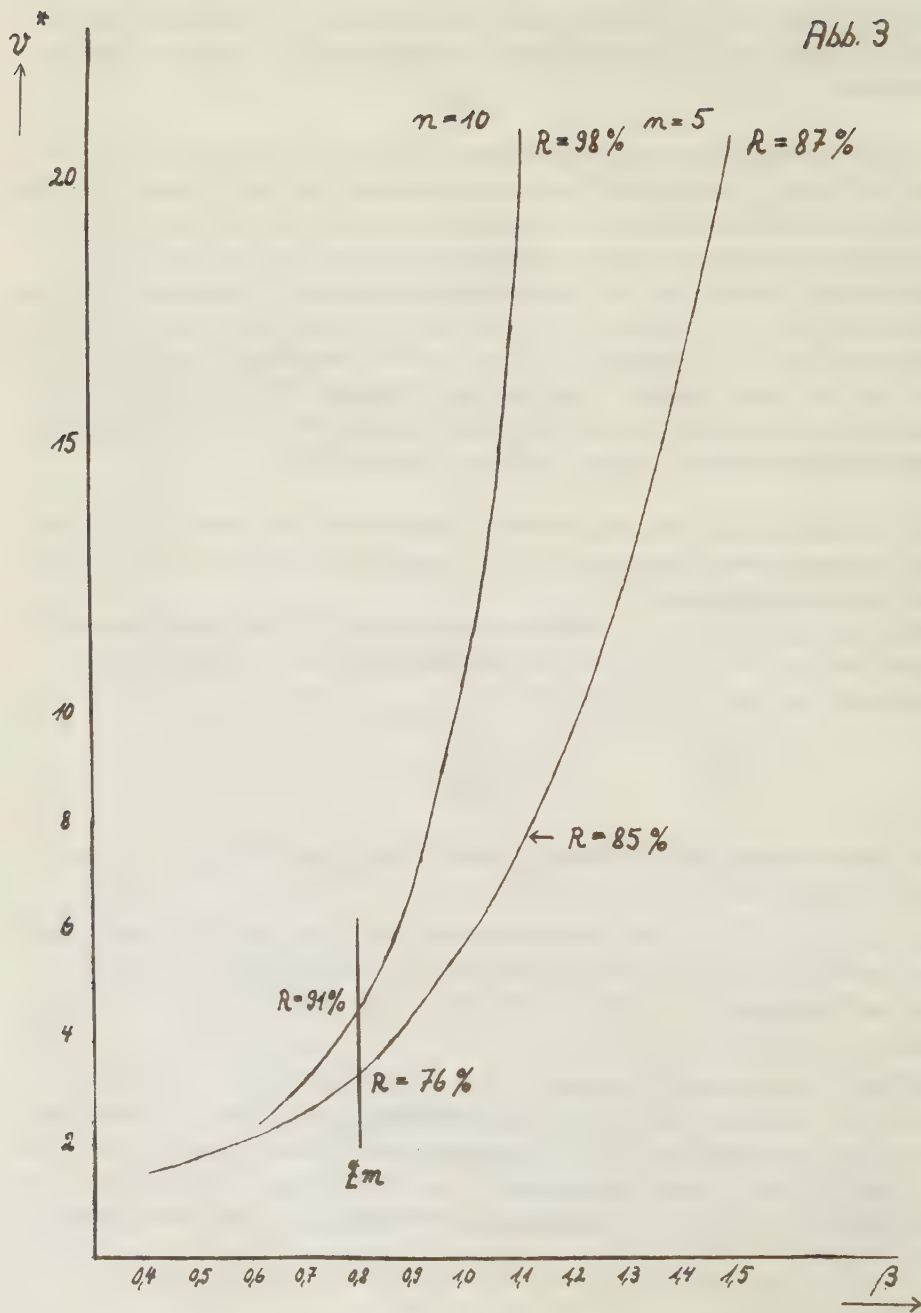
$$v^x = \frac{v}{v_0} = \frac{1 - (1/\sqrt{\alpha})^{n+1}}{1 - 1/\sqrt{\alpha}} \quad (11)$$

Die Verdünnungen für Strömungsverhältnisse ungleich q_m kann man entsprechend aus der Gl. 1 errechnen.

Es sind also $v^x \cdot v_0$ Volumeneinheiten des Lösungsmittels abzudampfen, um die ursprüngliche Konzentration zu erhalten. Da die hierbei aufzuwendende Energie v^x proportional ist, genügt es, diese Größe zu betrachten.

Für ein Zweikomponentensystem mit $k_1 = 0,75$ und $k_2 = 1,2$, also $\alpha = 1,6$, sind in der Abb. 3 die Verdünnungsgrade der im Raffinat anfallenden Komponente 1 bei verschiedenen Werten von β , also gegen q , für $n=5$ und $n = 10$ aufgetragen. Mit wachsendem β steigt der Verdünnungsgrad stark an, besonders, wenn β gegen 1 geht und größer als 1 wird.

Abb. 3



Es ergibt sich, daß es zur Erhöhung des Reinheitsgrades (R) der abgetrennten Komponente in jedem Falle günstiger ist, mit einer Kolonne höherer Trennleistung als bei einem Strömungsverhältnis größer als q_m zu arbeiten, denn während bei q_m der Reinheitsgrad bei einer Erhöhung der Trennleistung von 5 auf 10 Stufen von 76 % auf 91 % ansteigt und sich hierbei der Verdünnungsgrad von 3,5 auf 4,8 erhöht, steigt er auf Werte von über 20, wenn man den gleichen Reinheitsgrad bei 5 Stufen nur durch Erhöhung des Strömungsverhältnisses, also durch Vergrößerung von β erzielen wollte.

Hieraus folgt, daß durch eine Steigerung des Strömungsverhältnisses q (und damit β) zwar der Reinheitsgrad einer Komponente erhöht werden kann, hiermit jedoch ein erheblicher Aufwand an Verdampfungsenergie für die Konzentrierung verbunden ist. Dieser Aufwand ist umso kleiner, je größer die Stufenzahl n der verwendeten Kolonne ist.

Bei der Auftrennung eines Gemisches der beiden Komponenten 1 und 2 mittels der Gegenstromextraktion wird die Komponente 1 mit dem kleineren Verteilungskoeffizienten in mehr oder weniger großer Reinheit im Raffinat zurückbleiben und die Komponente 2 mit dem größeren Verteilungskoeffizienten weitgehendst, jedoch zusammen mit einem Teil der Komponente 1 in den Extrakt gehen. Durch Erhöhung der Trennleistung der Kolonne oder des Strömungsverhältnisses der beiden Phasen kann der Reinheitsgrad der Komponente 1 zwar erhöht werden, hierbei gehen jedoch steigende Mengen dieses Stoffes in den Extrakt und damit verloren.

Mit dem einfachen Verfahren der üblichen Gegenstromextraktion ist es also nicht möglich, eine Komponente quantitativ aus einem Gemisch zu isolieren, da ein beträchtlicher Teil dieses Stoffes im Extrakt verloren geht, ebenso kann es nicht gelingen, ein aus mehreren Stoffen bestehendes Gemisch in mehreren Verfahrensschritten quantitativ in die einzelnen Bestandteile aufzutrennen.

Um diesen Nachteil zu beheben, wurde bereits die Gegenstromextraktion mit Rückfluß vorgeschlagen ⁽⁶⁾. Dieses Verfahren wird anhand der Abb. 4 im folgenden kurz beschrieben.



Abb. 4

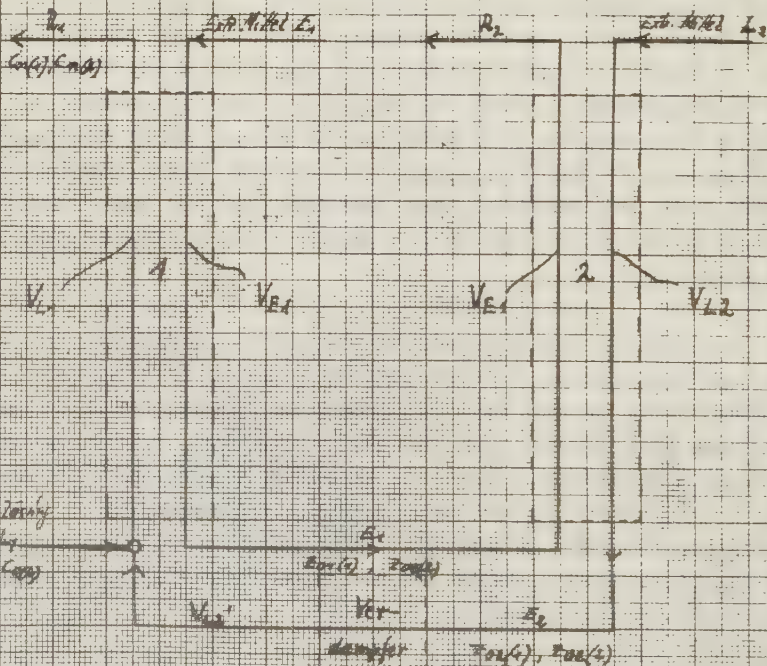


Abb. 5

Die bei der Gegenstromextraktion mit Rückfluß verwendete Kolonne kann man sich aus den beiden Kolonnen 1 und 2 der Abb. 4 aufgebaut denken. Das zu trennende Gemisch wird an einer vorbestimmten Stelle, zweckmäßig in der Mitte der Anlage, also zwischen den Kolonnen 1 und 2 zugeführt, während das Extraktionsmittel von oben und das Lösungsmittel von unten in die Anlage eintritt. Das Lösungsmittel ist das gleiche, wie es zur Herstellung der Ausgangslösung verwendet wird. Der obere Teil 1 der Kolonne arbeitet als Extraktionsanlage, wobei der besser im Extraktionsmittel lösliche Anteil der Ausgangslösung in dieses geht und der schlechter lösliche als Raffinat im Lösungsmittel der Ausgangslösung verbleibt. Der untere Teil 2 der Kolonne, in welchen das frische Lösungsmittel eintritt, dient zur Überführung der im oberen Teil in das Extraktionsmittel übergegangenen Komponenten in das Lösungsmittel. Dadurch wird die schlechter im Extraktionsmittel lösliche Substanz, welche sonst mit diesem verloren gehen würde, wieder zurückgewonnen, und gleichzeitig wird hierdurch der Reinheitsgrad der im Extraktionsmittel besser löslichen Substanz erhöht. Das aus dem Rückextraktionsteil 2 der Kolonne kommende Lösungsmittel wird mit der aufzutrennenden frischen Ausgangslösung vereinigt.

Im oberen Teil 1 der Kolonne wird also die Strömungsgeschwindigkeit der Lösungsmittelphase immer größer sein als im unteren Teil 2. Die Anlage arbeitet daher bezogen auf den Extraktionsteil 1 und Rückextraktionsteil 2 unsymmetrisch. Daraus ergibt sich, daß sie nur im oberen oder unteren Teil auf das optimale Strömungsverhältnis q_m der beiden Phasen eingestellt werden kann, und das Strömungsverhältnis im unteren bzw. oberen Teil hierdurch in jedem Falle gegeben ist.

Es wäre jedoch, wie unten gezeigt werden soll, für die Trennung günstiger, mit zwei voneinander unabhängigen Kolonnen zu arbeiten, wobei in beiden Kolonnen beliebig verschiedene Strömungsverhältnisse eingestellt werden können.

Die Zusammensetzung des Extraktes ist nach der Gl. 4^x ebenfalls von dem Strömungsverhältnis der beiden Phasen abhängig. Im zweiten Teil der Kolonne dient nun das ursprüngliche Lösungsmittel als Extraktionsmittel. Die Verteilungskoeffizienten waren jedoch als das Verhältnis der in den Extrakt und das Raffinat gehenden Anteile eines

Stoffes definiert. Da im unteren zweiten Teil der Kolonne die Rollen des Lösungs- und Extraktionsmittels vertauscht sind, gelten für diesen 2. Teil die reziproken Werte der Verteilungskoeffizienten, d.h. die Komponente 1 mit k_1 geht nun überwiegend in das Extraktionsmittel, während die Komponente 2 mit k_2 in einer bestimmten Menge und einem bestimmten Reinheitsgrad im Lösungsmittel, d.h. dem Extraktionsmittel des 1. oberen Kolonnenteiles zurückbleibt. Voraussetzung ist hierzu, daß das Strömungsverhältnis der unteren 2. Hälfte so gewählt wird, daß der Verteilungsfaktor der Komponente 2 kleiner als 1 ist.

Wählt man für die 1. Kolonne die günstigsten Bedingungen, so ist das Strömungsverhältnis nach Gl. 6 gleich q_m . Hieraus ergibt sich

$$\beta_{1(1)} = q_m \cdot k_1 \quad \text{und} \quad \beta_{1(2)} = q_m \cdot k_2$$

Es sollte nun zur Erzielung einer optimalen Trennleistung von Vorteil sein, auch in der 2. Kolonne das günstigste Strömungsverhältnis zu wählen, welches nach dem oben gesagten $1/q_m$ sein muß. Man erhält dann für die entsprechenden Werte von β_2 (für die Kolonne 2):

$$\beta_{2(1)} = 1/q_m \cdot 1/k_1 \quad \text{und} \quad \beta_{2(2)} = 1/q_m \cdot 1/k_2$$

Da jedoch nach Gl. 6 (8.7)

$$1/q_m \cdot 1/k_1 = q_m \cdot k_2 \quad \text{und}$$

$$1/q_m \cdot 1/k_2 = q_m \cdot k_1 \quad \text{ist, so ergibt sich:}$$

$$\beta_{1(1)} = \beta_{2(2)} \quad \text{und} \quad \beta_{1(2)} = \beta_{2(1)}$$

d.h. der Verteilungsfaktor der Komponente 1 in der 1. Kolonne ist gleich dem Verteilungsfaktor der Komponente 2 in der 2. Kolonne und entsprechend ist der Verteilungsfaktor der Komponente 2 in der 1. Kolonne gleich dem der Komponente 1 in der 2. Kolonne.

Würde man also mit zwei Kolonnen gleicher Trennleistung, d.h. gleicher Stufenzahl arbeiten und die Kolonne 1 bei q_m und die Kolonne 2 bei $1/q_m$ betreiben, so müßte die Menge und der Reinheitsgrad der im Raffinat der 1. Kolonne abgetrennten Komponente 1 gleich der Menge und dem Reinheitsgrad der im Raffinat der 2. Kolonne abgetrennten

Komponente 2 sein. Der Extrakt der 2. Kolonne müßte dann die gleiche relative Zusammensetzung wie die der 1. Kolonne zugeführte Ausgangslösung besitzen, wobei die Konzentrationen allerdings geringer sind.

Man kann also in einer weise arbeiten, wie es die schematische Darstellung der Abb. 5 (S. 12) zeigt. ⁽⁷⁾

Die Ausgangslösung mit $c_{o(1)}$ und $c_{o(2)}$ in dem Lösungsmittel L_1 wird der ersten Kolonne von unten zugeführt und verläßt nach der Extraktion mit dem von oben zugeführten Extraktionsmittel E_1 die Kolonne oben als Raffinat R_1 mit den Konzentrationen $c_{n(1)}$ und $c_{n(2)}$. Das Strömungsverhältnis dieser 1. Kolonne ergibt sich als V_{E1}/V_{L1} . Der Extrakt dieser 1. Kolonne mit den Konzentrationen $z_{o1(1)}$ und $z_{o1(2)}$ wird nun der zweiten Kolonne zugeführt und in dieser mit frischem Lösungsmittel L_2 rückextrahiert. In dieser 2. Kolonne sind nun die Funktionen der beiden Phasen vertauscht. Der Extrakt der 1. Kolonne E_1 verläßt die 2. als Raffinat R_2 , während das der 2. Kolonne zugeführte frische Lösungsmittel L_2 aus dieser als Extrakt E_2 austritt. Für das Strömungsverhältnis q_2 der 2. Kolonne ergibt sich demnach V_{E2}/V_{E1} oder, da $E_2 = L_2$ ist, V_{L2}/V_{E1} .

Nach der Gl. 4 (S.6) kann man die Konzentrationen der Stoffe 1 und 2 (bspw. o- und p-Toluidin) im Extrakt 1 berechnen. Die Konzentrationen $z_{o1(1)}$ und $z_{o1(2)}$ im Extrakt 1 sind:

$$z_{o1(1)} = \frac{c_{o(1)}}{q_1} \left(1 - \frac{1 - \beta_1(1)}{1 - \beta_1(1)^{n+1}} \right) \quad (12a)$$

$$z_{o1(2)} = \frac{c_{o(2)}}{q_1} \left(1 - \frac{1 - \beta_1(2)}{1 - \beta_1(2)^{n+1}} \right) \quad (12b)$$

Der Extrakt 1 wird nun in der zweiten Kolonne mit frischem Lösungsmittel extrahiert, er selbst stellt dabei die Raffinatphase dar. Die Konzentrationen $z_{o2(1)}$ und $z_{o2(2)}$ im Extrakt 2 sind nach Gl. 4 und den Gl. 12a und 12b:

$$z_{o2(1)} = \frac{z_{o1(1)}}{q_2} \left(1 - \frac{1 - \beta_2(1)}{1 - \beta_2(1)^{n+1}} \right) \quad (13a)$$

$$z_{02}(2) = \frac{z_{01}(2)}{q_2} \left(1 - \frac{1 - \beta_2(2)}{1 - \beta_2(2)^{n+1}} \right) \quad (13b)$$

Durch Einsetzen von 12a und b in 13a und b ergibt sich:

$$z_{02}(1) = \frac{c_0(1)}{q_1 \cdot q_2} \left(1 - \frac{1 - \beta_1(1)}{1 - \beta_1(1)^{n+1}} \right) \cdot \left(1 - \frac{1 - \beta_2(1)}{1 - \beta_2(1)^{n+1}} \right) \quad (14a)$$

$$z_{02}(2) = \frac{c_0(2)}{q_1 \cdot q_2} \left(1 - \frac{1 - \beta_1(2)}{1 - \beta_1(2)^{n+1}} \right) \cdot \left(1 - \frac{1 - \beta_2(2)}{1 - \beta_2(2)^{n+1}} \right) \quad (14b)$$

Es soll nun der Extrakt der 2. Kolonne die gleiche relative Zusammensetzung wie die der ersten Kolonne zugeführte Ausgangslösung, d.h. es wird gefordert, daß

$$\frac{c_0(1)}{c_0(2)} = \frac{z_{02}(1)}{z_{02}(2)} \quad (15)$$

Durch Einsetzen von $z_{02}(1)$ und $z_{02}(2)$ aus den Gl. 14a und b ergibt sich:

$$\begin{aligned} & \left(1 - \frac{1 - \beta_1(1)}{1 - \beta_1(1)^{n+1}} \right) \cdot \left(1 - \frac{1 - \beta_2(1)}{1 - \beta_2(1)^{n+1}} \right) \\ &= \left(1 - \frac{1 - \beta_1(2)}{1 - \beta_1(2)^{n+1}} \right) \cdot \left(1 - \frac{1 - \beta_2(2)}{1 - \beta_2(2)^{n+1}} \right) \end{aligned} \quad (16)$$

Nun ist jedoch nach Definition

$$\beta_1(1) = q_1 \cdot k_1 \quad \text{und} \quad \beta_1(2) = q_1 \cdot k_2$$

Da sich nun in der zweiten Kolonne das Verhältnis von Extraktions- und Lösungsmittel umkehrt, folgt:

$$\beta_2(1) = q_2/k_1 \quad \text{und} \quad \beta_2(2) = q_2/k_2 \quad (17)$$

Durch Einsetzen dieser Werte in Gl. 16 ergibt sich:

$$\frac{[(q_1 k_1)^{n+1} - q_1 k_1] \cdot [(q_2/k_1)^{n+1} - q_2/k_1]}{[1 - (q_1 k_1)^{n+1}] \cdot [1 - (q_2/k_1)^{n+1}]} = \frac{[(q_1 k_2)^{n+1} - q_1 k_2] \cdot [(q_2/k_2)^{n+1} - q_2/k_2]}{[1 - (q_1 k_2)^{n+1}] \cdot [1 - (q_2/k_2)^{n+1}]}$$

(18)

Diese Gleichung ist erfüllt für $k_1 = k_2$ bei $n = 0$, doch ebenfalls für

$$q_1 k_1 = q_2/k_2 \quad \text{bzw.} \quad q_1 k_2 = q_2/k_1 \quad (19)$$

Hiervon kann man sich leicht durch Einsetzen dieser Werte in die Gleichung 18 überzeugen.

Nach Gleichung 6 war jedoch $\frac{1}{k_1 \cdot k_2} = q_m^2$, folglich ergibt sich,

daß das Verhältnis $\frac{q_1}{q_2} = q_m^2$ (20) sein muß, damit die Werte der Gl. 19 die Gl. 18 erfüllen.

Hieraus lassen sich nun die Werte von q_1 und q_2 berechnen, die einander zugeordnet werden müssen, damit der Extrakt der zweiten Kolonne die gleiche relative Zusammensetzung aufweist wie die Ausgangslösung.

Die Bedingung der Gl. 19 wird ohne weiteres erfüllt, wenn man die erste Kolonne bei $q_1 = q_m$ und die zweite bei $q_2 = 1/q_m$ betreibt, wie oben behauptet.

Später soll untersucht werden, welche Verhältnisse sich ergeben, wenn entweder q_1 oder q_2 frei gewählt werden und q_2 bzw. q_1 nach Gl. 20 eingestellt werden.

Aus diesen Darlegungen ergibt sich, daß die Forderung nach gleicher relativer Zusammensetzung von Ausgangslösung und Extrakt der zweiten Kolonne prinzipiell erfüllbar ist, wenn die entsprechenden Strömungsverhältnisse in den beiden Kolonnen eingestellt werden.

Wenn man nun die in der Zeiteinheit anfallende Menge Extrakt der zweiten Kolonne der Ausgangslösung zugeben würde, würde diese laufend verdünnt werden.

Man kann diesen Extrakt entweder sammeln bis ein Durchgang beendet, also die Ausgangslösung durchgesetzt ist und ihn dann von neuem in die erste Kolonne geben, also diskontinuierlich arbeiten. Bei diesem zweiten Durchgang wäre die Ausgangslösung verdünnter als beim ersten. Deshalb ist es vorteilhaft, den Extrakt der zweiten Kolonne vor dem zweiten Verfahrensschritt, dem zweiten Durchgang, durch Verdampfung des Lösungsmittels auf die Konzentration der ursprünglichen Ausgangslösung zu bringen.

Führt man dieses Einengen des Extraktes kontinuierlich durch, so kann der konzentrierte Extrakt auch laufend der Ausgangslösung zugegeben, das Verfahren also kontinuierlich gestaltet werden. Wird die Konzentrierung des Extraktes so gesteuert, daß die Gesamtkonzentration der Substanzen 1 und 2 die gleiche ist wie in der Ausgangslösung, so bleiben die Arbeitsbedingungen der beiden Kolonnen auch bei der Extraktückführung immer die gleichen.

Der Unterschied der im folgenden als Zweikolonnenverfahren bezeichneten Arbeitsweise gegenüber der Extraktion mit Rückfluß besteht also in der Symmetrie der Bedingungen für beide Kolonnen. Diese ist bei der Extraktion mit Rückfluß nicht gegeben. Aufgabe dieser Arbeit ist es, experimentell ein Zweikomponentensystem mittels zweier Gegenstromextraktionskolonnen aufzutrennen und dabei zu prüfen, ob die theoretisch zu erwartenden optimalen Bedingungen experimentell realisierbar sind.

Da die von Scheibel⁽⁸⁾ entwickelten Gegenstromextraktionskolonnen bei einfachem Aufbau eine recht gute Trennleistung zeigen, sollte zur Lösung der gestellten Aufgabe mittels zweier Scheibel-Kolonnen die Auftrennung eines Gemisches von o- und p-Toluidin untersucht werden.

Experimenteller Teil.

Aufbau der Apparatur.

Die Abb. 6 zeigt schematisch den Aufbau der zur Durchführung des Verfahrens verwendeten Apparatur ohne den Verdampfer zum Einengen des Extraktes der zweiten Kolonne.

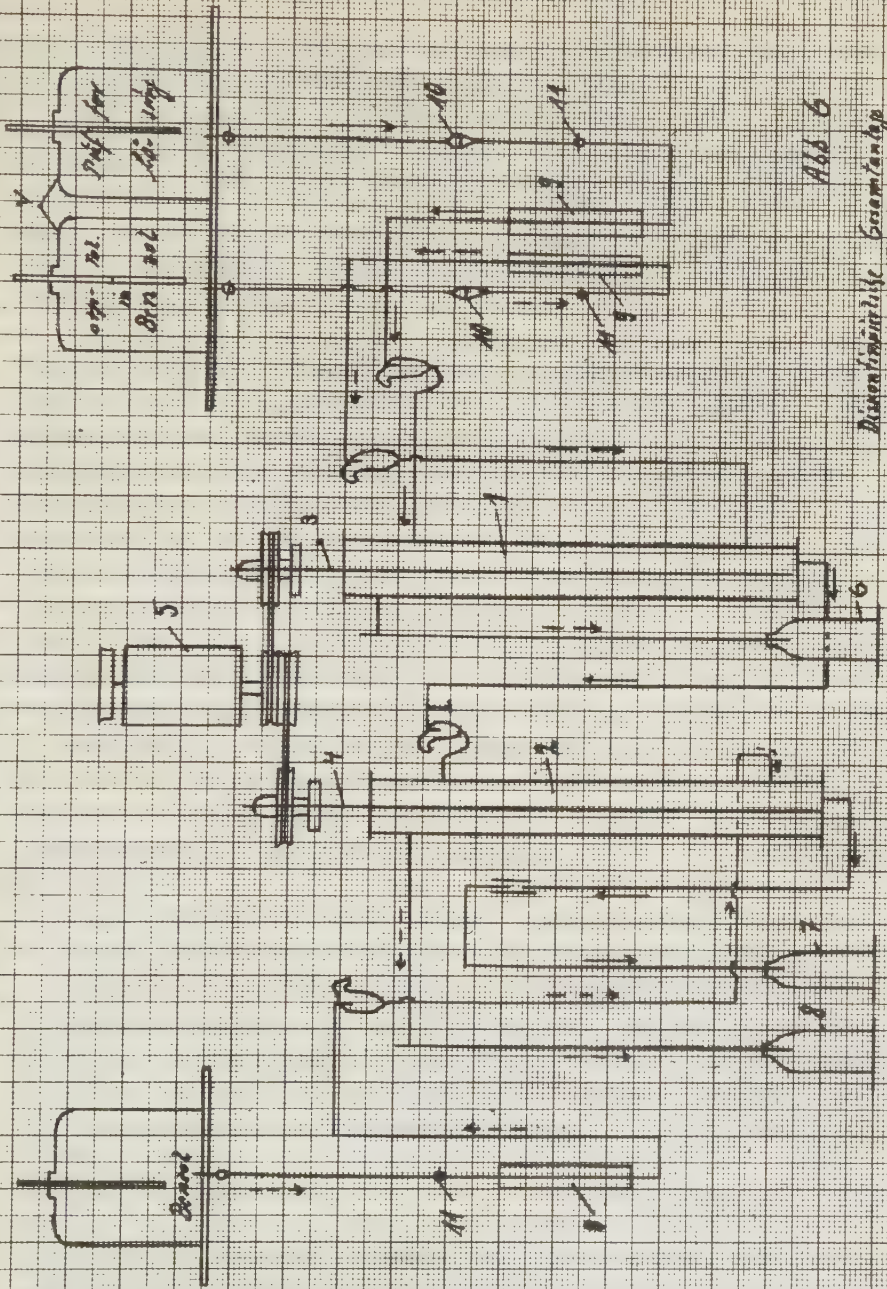


Abb. 6

Diagramm des hydraulischen Systems eines Dampfmotors.

Die beiden Scheibel-Kolonnen 1 und 2 bestehen aus je 12 Misch- und 13 Trennzonen. Die Trennzonen sind mit Röllchen aus Maschendraht gefüllt und die Rührer der Mischzonen auf je einer Achse geführt. Diese Rührerachsen 3 und 4 sind mit einem gewaltsamen Motor 5 derart gekoppelt, daß beide mit gleicher Geschwindigkeit laufen.

Die rechte Kolonne 1 arbeitet als erste und die linke Kolonne 2 als zweite Kolonne. In die rechte Kolonne wird die Ausgangslösung, o- und p-Toluidin in Benzol, aus einem hochgestellten Vorratsgefäß V von unten her und das Extraktionsmittel, wässrige Pufferlösung, ebenfalls aus einem hochgestellten Vorratsgefäß V von oben her eingeführt. Die benzolische Ausgangslösung verläßt die Kolonne 1 links oben und wird in einem Meßgefäß 6 aufgefangen. Das Extraktionsmittel tritt aus der rechten Kolonne unten aus und wird der zweiten, linken Kolonne von oben zugeführt. In diese zweite Kolonne wird aus einem weiteren Vorratsgefäß von unten her reines Benzol als Extraktionsmittel geleitet, welches diese Kolonne links oben wieder verläßt. Der Extrakt und das Raffinat dieser zweiten Kolonne werden in den Meßgefäßen 7, 8 aufgefangen. Die aus den Vorratsgefäßen den beiden Kolonnen zugeführten Lösungen bzw. Lösungsmittel werden über Rotameter 9 mit einem Durchsatz von 0,2 - 1,2 L/Std. Wasser geführt. Vor diese Rotameter sind Glasfritten 10 geschaltet, um eine Verschmutzung der Rotameter auszuschließen. Mittels in die Zuleitungen eingebauter Hähne 11 können die Strömungsgeschwindigkeiten der beiden Phasen und deren Strömungsverhältnis variiert und die gewünschten Werte eingestellt werden. Die Rotameter sind auf die entsprechenden Lösungen bzw. Lösungsmittel geeicht und außerdem können die Strömungsgeschwindigkeiten laufend über die in den Meßzylindern 6, 7, 8 aufgefangenen Mengen kontrolliert werden.

Am Zufluß des Extraktes der ersten Kolonne zur zweiten erübrigt sich ein Rotameter, da die gegenseitige Löslichkeit der beiden Phasen sehr gering ist, und bei verdünnten Lösungen die ausgetauschten Stoffmengen die Durchflussmengen nur unwesentlich beeinflussen.

Eichung der Kolonne.

Um die Trennleistung einer solchen Kolonne festzustellen, wurden beide einzeln in Analogie zu den Versuchen von Scheibel⁽⁹⁾ mit dem System Essigsäure-Wasser / Methylisobutylketon (MIK) getestet.

Die Phasengrenzfläche wurde bei sämtlichen Versuchen kurz unterhalb der obersten Trennzone konstant gehalten.

Mittels der Rotameter wurden die Einflußmengen und deren Strömungsverhältnis festgelegt und die Ausflußmengen in den Meßzylindern festgestellt. Nach dem Durchsatz einer dem Volumen der Kolonne entsprechenden Menge der beiden Phasen wurden den Ausflüssen Proben entnommen und deren Gehalt an Essigsäure durch Titrationen bestimmt.

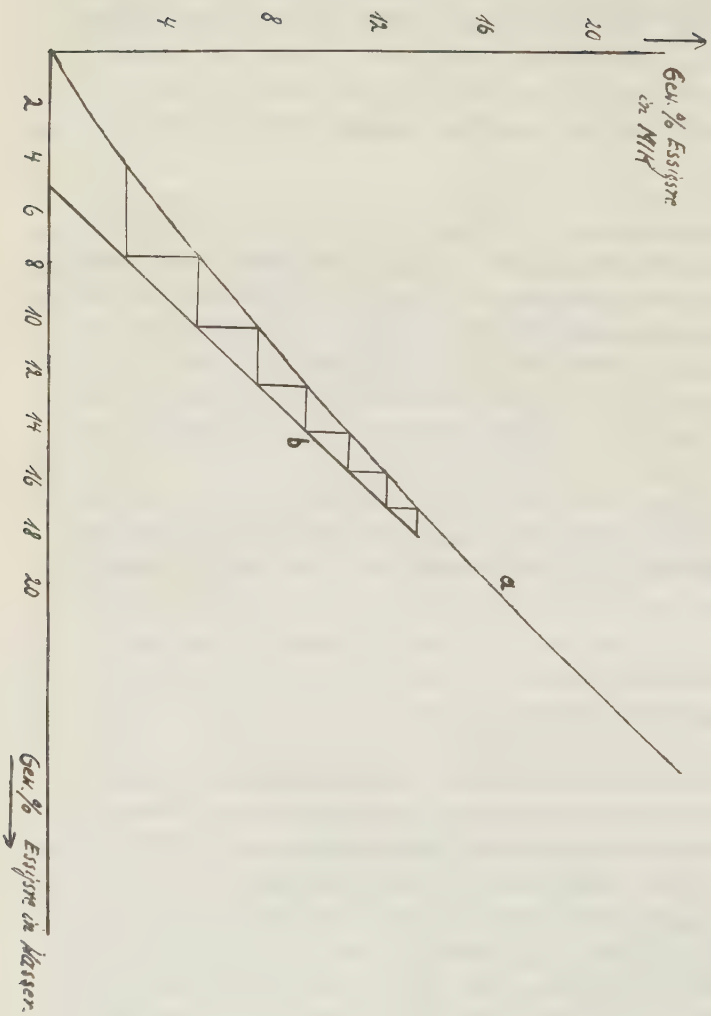
Aus dem Dreiecksdiagramm des Dreikomponentensystems Essigsäure-Wasser - MİK wurde der Gehalt der ausfließenden wässrigen Phase an MİK und der der ausfließenden MİK-Phase an Wasser in Abhängigkeit von der Essigsäurekonzentration bestimmt. Entsprechend den Versuchen von Scheibel wurde bei den Versuchen die Stoffbilanz anhand des Schnittpunktes der Verbindungslinien der beiden für das obere und untere Ende der Kolonne geltenden Konoden kontrolliert.

In der Abb. 7 ist die von Scheibel übernommene Gleichgewichtsgerade a eingezeichnet und daneben ist die Arbeitsgerade b konstruiert, welche aus Mittelwerten von 6 Messungen bei gleichen Strömungsverhältnissen gewonnen wurde. Es ergeben sich 6,5 theoretische Stufen.

Trennung eines Zweikomponentensystems.

Bei diesen Eichversuchen wurde ein in einem Lösungsmittel gelöster Stoff mit einem zweiten Lösungsmittel im Gegenstrom extrahiert. Als nächste Aufgabe sollte nun ein Zweikomponentensystem im Gegenstrom in einer Kolonne aufgetrennt werden. Bei der Suche nach einem hierfür geeigneten Gemisch bot sich das System der isomeren o- und p-Toluidine als besonders günstig an, da das Verhältnis ihrer Verteilungskoeffizienten nach den in der Lit. angegebenen Werten etwa bei 3-5 liegt. Nach der Abb. 2 war bei der gegebenen Trennleistung der Kolonne für ein solches Gemisch zu erwarten, daß eine Komponente im Raffinat so abgetrennt wird, daß ihre Reinheit genau bestimmt werden kann. Als eine Phase sollte Wasser oder eine wässrige Lösung, als zweite Benzol verwendet werden.

Abb. 7



Analalytische Bestimmung von o- und p-Toluidin.

Die Gesamtkonzentration der beiden Toluidine kann durch bromometrische Titration in stark saurer Lösung bestimmt werden. Dieses Verfahren stößt bei benzolischen Lösungen auf Schwierigkeiten, da Benzol das Erkennen des Umschlagpunktes der Jodstärkefarbe verhindert. Deshalb wurde eine Probe einer benzolischen Toluidinlösung zweimal mit gleichen Mengen 1 n HCl ausgeschüttelt in der Annahme, daß in stark saurer Lösung beide Toluidine quantitativ in die wässrige Phase übergehen. Eine zum dritten Mal mit 1 n HCl ausgeschüttelte benzolische Toluidinlösung zeigte dann auch in der wässrigen Phase keine Toluidinreaktion mehr. Die beiden ersten wässrigen Extrakte wurden also vereinigt und ein aliquoter Teil, je nach den Konzentrationen der Toluidine, titriert. Nach diesem Verfahren kann bequem die Gesamtkonzentration der beiden Toluidine in einer Lösung bestimmt werden.

Zur Auswertung der Versuche ist darüber hinaus jedoch die Bestimmung der Zusammensetzung der Lösung an o- und p-Toluidin erforderlich. Die in der Literatur verzeichneten Farbreaktionen genügen nicht quantitativen Anforderungen, sondern sind nur zur qualitativen Unterscheidung der beiden Isomere brauchbar.

Versuche, beide Isomere durch Papierchromatographie zu trennen, zeigten sich prinzipiell durchführbar, jedoch wurde eine spektroskopische Bestimmungsmethode vorgezogen, da sie eine größere Genauigkeit versprach.

Die Extinktionen von o- und p-Toluidinlösungen gleicher Konzentrationen in Methanol schneiden sich bei 256 und 290 m μ . Bei diesen Wellenlängen läßt sich also die Gesamtkonzentration eines Toluidingemisches feststellen. Zur Berechnung der relativen Zusammensetzung eines Zweikomponentengemisches sind jedoch noch die Extinktionen bei einer solchen Wellenlänge zu bestimmen, bei welcher sie sich stark unterscheiden ⁽¹⁰⁾, was bei 278 m μ der Fall ist.

Aus der Gleichung:

$$Q = \frac{E_{278 \text{ m}\mu}(\text{o-} + \text{p-Tol})}{E_{290 \text{ m}\mu}(\text{o-} + \text{p-Tol})} \quad (21)$$

ergibt sich für jedes Q eine bestimmte relative Zusammensetzung des Gemisches, bspw. für Q = 1,06 reines o- und für Q = 1,74 reines p-Toluidin.

Die Genauigkeit dieser Methode wurde durch Einwiegen bestimmter Mengen von o- und p-Toluidin und Feststellen der Q -Werte solcher Gemische zu $\pm 3\%$ ermittelt.

In der beschriebenen einfachen Form konnte die Bestimmung der beiden Toluidine nebeneinander jedoch nicht vorgenommen werden, denn sie lagen ja in benzolischen oder wässrigen, mit Benzol gesättigten Lösungen vor. Das Benzol mußte vor der spektroskopischen Analyse wegen seiner starken Absorption in dem in Frage kommenden Spektralgebiet quantitativ entfernt werden.

Toluidine können aus benzolischen Lösungen durch Ausschütteln mit starken Säuren, wie Salzsäure, quantitativ als nicht mit Wasserdampf flüchtige Chlorhydrate in die wässrige Phase übergeführt werden. Durch mehrmaliges Abdampfen der wässrigen Lösung sollte das Benzol quantitativ aus dieser Lösung entfernt werden können.

Je 50 ccm der benzolischen Toluidinlösung wurden zweimal mit je 50 ccm 1 n HCl ausgeschüttelt und die vereinigten wässrigen Extrakte wurden im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Die eingeengte Lösung wurde 4 mal mit je 50 ccm Wasser aufgefüllt und abgedampft. Schließlich wurde der auf etwa 20 ccm eingeengte Rückstand mit Methanol auf 100 ccm aufgefüllt und die Toluidinbase durch Zugabe von NaOH in Freiheit gesetzt. Je nach den Konzentrationen der Ausgangslösungen wurde eine dieser eingeengten und mit Methanol aufgefüllten Lösungen entnommene Probe mit Methanol weiter verdünnt und spektroskopisch analysiert.

Die Brauchbarkeit dieser Methode wurde, wie folgt, geprüft:

1. Destilliertes Wasser wurde mit reinem Benzol gesättigt. Nach 4-maligem Abdampfen von je 50 ccm frisch zugesetztem Wasser war im Rückstand spektroskopisch kein Benzol mehr nachzuweisen.
2. Das beim Abdampfen einer stark sauren wässrigen Toluidinlösung anfallende Destillat zeigte keine Toluidinreaktion.
3. Aus einer benzolischen Lösung von gleichen Anteilen o- und p-Toluidin wurden die Toluidine in die wässrige Phase übergeführt und die relative Zusammensetzung des Gemisches wurde nach dem Abdampfen von je 50 ccm Wasser spektroskopisch untersucht.

Für φ nach Gl. 21 ergab sich nach einmaligem Abdampfen:

$$\varphi = 1,24 = 27,5 \% \text{ o-Tol.} \\ 72,5 \% \text{ p-Tol.}$$

nach dreimaligem Abdampfen:

$$\varphi = 1,38 = 47,5 \% \text{ o-Tol.} \\ 52,5 \% \text{ p-Tol.}$$

nach 5-maligem Abdampfen:

$$\varphi = 1,402 = 51 \% \text{ o-Tol.} \\ 49 \% \text{ p-Tol.}$$

Nach dem 4-maligen Abdampfen von je 50 ccm Wasser aus einer sauren, mit Benzol gesättigten Toluidinlösung ist also das Benzol quantitativ entfernt, so daß die Lösung spektroskopisch analysiert werden kann. Um unkontrollierbare Fehler möglichst auszuschalten, wurden von jeder zu bestimmenden Lösung je zwei Proben eingedampft und untersucht. Nur wenn die relativen Toluidingehalte dieser beiden Proben innerhalb eines Fehlers von $\pm 3 \%$ übereinstimmten, wurden die Versuche ausgewertet.

Die Gesamtkonzentration der beiden Toluidine kann also sowohl bromometrisch als auch spektroskopisch bestimmt werden. Um die Übereinstimmung der beiden Methoden zu prüfen, wurden zwei Lösungen von je 0,25 % o- und p-Toluidin nach beiden Verfahren analysiert. Die bromometrische Methode erwies sich als genauer als die spektroskopische, weshalb zur Bestimmung der Gesamtkonzentration die bromometrische gewählt wurde. Zur Bestimmung der relativen Zusammensetzung des Gemisches war man jedoch auf die spektroskopische Methode angewiesen.

Im folgenden wird die analytische Bestimmung eines Toluidingemisches im einzelnen beschrieben.

50 ccm einer benzolischen Lösung von je 0,25 % o- und p-Toluidin wurden in einer Schüttelbirne mit 50 ccm 1 n HCl geschüttelt und nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Schicht abgelassen. Die benzolische Lösung wurde mit weiteren 50 ccm 1 n HCl geschüttelt und die abgetrennte wässrige Phase mit dem ersten Extrakt vereinigt. Hiervon wurden 10 ccm entnommen, mit destilliertem Wasser auf 30 ccm aufgefüllt und nach Zugabe von Methylrot als Indikator unter Kühlung mit einem Überschuß von n/10 KBr-KBr_{0,3}-Lösung versetzt. Nach

Zugabe von KJ-Stärkelösung wurde bis zum Verschwinden der Jodstärkefarbe mit n/10 Na-thiosulfatlösung zurücktitriert. Aus dem Verbrauch an KBr-KBrO₃-Lösung ergab sich der Gehalt der Lösung an beiden Toluidinen.

Weitere 50 ccm der salzsauren Toluidinlösung wurden mit 50 ccm Wasser aufgefüllt und im Vakuum eingeeengt. War die Lösung auf etwa 30 ccm eingeeengt, wurden weitere 50 ccm Wasser nachgefüllt und dies wiederholt bis insgesamt mindestens 200 ccm Wasser abgedampft waren und die Menge Lösung nur noch 20 ccm betrug. Diese 20 ccm wurden mit Methanol auf 100 ccm aufgefüllt und unter Kühlung durch Zugabe von festem NaOH alkalisch gemacht. Eine Probe dieser Lösung wurde dann mit Methanol 1:10 oder 1:100, je nach der Konzentration der Toluidine, weiter verdünnt und im Spektralphotometer bei 278 und 290 m μ gemessen. Aus den gemessenen Extinktionen wurde nach der Gl. 21 Q berechnet und die relative Zusammensetzung einem Eichdiagramm entnommen.

Bestimmung der Verteilungskoeffizienten von o- und p-Toluidin im System Benzol - wässrige Pufferlösung.

Die nächste Aufgabe bestand in der Bestimmung der Verteilungskoeffizienten der Toluidine. Diese sind schwache Basen und unterliegen als Salze der Hydrolyse. Ihre Verteilungskoeffizienten sind demzufolge p_H abhängig.

Als Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten vom p_H -Wert erhält man bei Berücksichtigung des Hydrolysegleichgewichtes der wässrigen Phase folgende Beziehungen (vergl. dazu Hecker ⁽¹¹⁾).

Der Verteilungskoeffizient einer einsäurigen Base ist gegeben durch:

$$K = \frac{[B]_1}{[B]_s + [BH^+]_s} \quad (22)$$

Hierbei kennzeichnet der Index₁ die leichte Phase, also beispielsweise das Extraktionsmittel und der Index_s die schwere wässrige

Phase. Für die wässrige Phase ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz nach dem Dissoziationsgleichgewicht:

$$k' = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (23)$$

Durch Einsetzen des individuellen Verteilungskoeffizienten der undissoziierten Base

$$k_o = \frac{[\text{B}]_1}{[\text{B}]_2} \quad (24)$$

und Ersetzen von $[\text{BH}^+]_2$ nach der Gl. 23 in der Gl. 22 folgt

$$K = \frac{k_o}{1 + \frac{k'}{[\text{OH}^-]}} \quad (25)$$

Der Verteilungskoeffizient der Base ist also vom individuellen Verteilungskoeffizienten k_o der undissoziierten Base, von deren Dissoziationskonstanten k' , sowie vom p_H -Wert der wässrigen Lösung abhängig. Der p_H -Wert wäre jedoch stark von der Konzentration der Base abhängig. Verwendet man nun die wässrige Pufferlösung, so ändert sich bei entsprechender Pufferkapazität der p_H -Wert der wässrigen Lösung und der Verteilungskoeffizient der Base nur wenig. Verwendet man einen sauren Puffer, so wird OH^- sehr klein gegen k' ; wenn man ferner k'_a als auf die Konzentration der H^+ -Ionen bezogene Dissoziationskonstante der Base setzt, ergibt sich auf Grund des Ionenproduktes des Wassers:

$$K = \frac{k_o \cdot k'_a}{[\text{H}^+]} \quad \text{oder}$$

$$\text{Log } K = \text{log } k_o - p_{k'_a} + p_H \quad (26)$$

Von Hecker wird die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von o- und p-Toluidin vom p_H -Wert für Cyclohexan als organische Phase angegeben. Obwohl hier als organische Phase nicht Cyclohexan, sondern Benzol verwendet wurde, können die hier gewonnenen Ergebnisse

mit den Versuchen von Hecker verglichen werden. In der Gl. 26 ändert sich beim Ersatz des Cyclohexans durch Benzol nur der Verteilungskoeffizient k_0 der undissoziierten Base. Dies würde aber lediglich bedeuten, daß sich die Kurven der Verteilungskoeffizienten im System Benzol - wässrige Phase parallel zu den Kurven von Hecker für das System Cyclohexan - wässrige Phase verschieben. (vergl. weiter unten).

Um eine wechselseitige Beeinflussung der beiden Toluidine auszuschließen, wurden die Verteilungskoeffizienten an Lösungen von jeweils reinem o- bzw. p-Toluidin bestimmt.

Proben zweier Stammlösungen von je 0,2 Gew. % o- bzw. p-Toluidin in Benzol wurden mit gleichen Teilen wässriger Phase verschiedener p_H -Werte ins Verteilungsgleichgewicht gebracht und die Konzentrationen der Toluidine in der wässrigen Phase bestimmt.

Bei Verwendung von 1 normaler oder auch 0,1 normaler Salzsäure gingen beide Toluidine fast quantitativ in die wässrige Phase. Nur bei 0,1 normaler Salzsäure änderte sich der p_H -Wert der wässrigen Phase auf p_H 1,5. Wurde dieser wässrige Extrakt nun ein zweites Mal mit benzolischer Toluidinlösung ins Gleichgewicht gebracht, so ging kein weiteres Toluidin in die wässrige Phase über, ihr p_H -Wert blieb konstant. Bei p_H 1,5 ist etwa das Hydrolysegleichgewicht der beiden Toluidine erreicht; mangels freier Säure kann sich kein weiteres Toluidinchlorhydrat bilden, welches in die wässrige Phase übergehen kann.

Da das Hydrolysegleichgewicht der Toluidinsalze anderer starker Säuren in der gleichen Größenordnung liegen dürfte, war von vorneherein zu erwarten, daß geeignete Verhältnisse nur mit Salzen schwächerer Säuren herzustellen waren, wobei eine ausreichende Pufferung des Systems eine größere Änderung des p_H -Wertes beim Stoffaustausch verhindern könnte.

Es wurde gefunden, daß 0,5 molare Citronensäurelösungen durch entsprechende Beimengungen von NaOH auf einen p_H -Wert eingestellt werden konnten, der für das untersuchte System Verteilungskoeffizienten

der gewünschten Größenordnung ergab. Die Pufferkapazität dieser Lösungen war so groß, daß bei Toluidinkonzentrationen bis etwa 0,25 Gew. % keine Änderung von über 0,1 p_H -Einheiten eintrat.

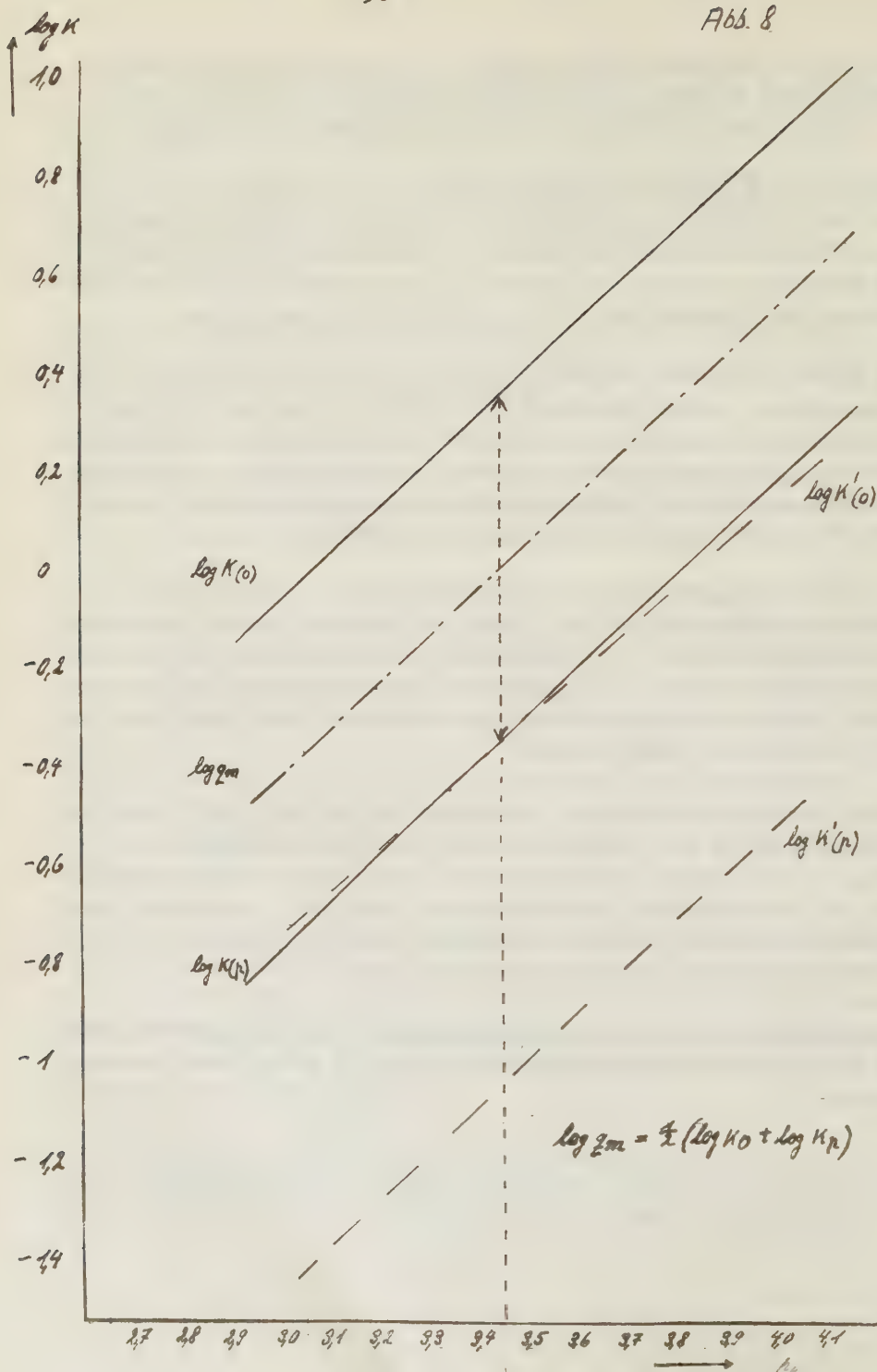
In der Abb. 8 sind die Logarithmen der Verteilungskoeffizienten der beiden Toluidine in Abhängigkeit vom p_H -Wert der wässrigen Phase für das untersuchte System Benzol - Na-Citratlösung aufgetragen. Zum Vergleich sind die von Hecker für das System Cyclohexan-Citrat-phosphatpuffer angegebenen Werte gestrichelt eingezeichnet.

Die Kurven verlaufen einander parallel, jedoch sind sie für das System Benzol - Na-Citratlösung zu größeren Werten von K verschoben. Hieraus ergeben sich größere Werte für die Verteilungskoeffizienten k_0 der undissoziierten Basen im System Benzol - Na-Citratlösung gegenüber dem System Cyclohexan-Citrat-Phosphatpuffer. Die oben ausgesprochene Vermutung war damit bestätigt.

Bei Benzollösungen mit Toluidinkonzentrationen von etwa 0,25 - 0,5 Gew. % änderte sich der p_H -Wert der wässrigen Phase während der Verteilung um 0,1 - 0,3 p_H -Einheiten. In diesen Fällen wurden die Verteilungskoeffizienten gegen den mittleren Wert des Ausgangs- und End- p_H -Wertes aufgetragen und diese Versuche fügen sich gut in die der verdünnteren Lösungen ein.

Um die wechselseitige Beeinflussung der beiden Toluidine festzustellen, wurden auch die Verteilungskoeffizienten von Gemischen bestimmt. Hierbei wurde die Gesamtmenge der Toluidine durch Titration und die Zusammensetzung spektroskopisch ermittelt. Auch diese Werte lassen sich gut in die Abb. 8 einordnen, eine wechselseitige Beeinflussung kann also unberücksichtigt bleiben.

Somit waren die zu verteilenden Komponenten, die Lösungsmittel und die Verteilungskoeffizienten dieser Stoffe in diesen Lösungsmitteln bestimmt.



Versuche mit einer Kolonne.

Um die später auszuführenden, etwas komplizierten Verhältnisse bei der Extraktion mit zwei Kolonnen leichter übersehen zu können, sollte zunächst die Extraktion und Auftrennung eines Gemisches der beiden Toluidine in einer einzigen Extraktionskolonne durchgeführt werden, wobei gleichzeitig Unterlagen für das Zweikolonnenverfahren gewonnen werden sollten.

Die experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten der einzelnen Toluidine in Abhängigkeit vom p_H -Wert erlauben nun die Auswahl von für die Extraktion geeigneten Bedingungen. Es wäre offensichtlich unzweckmäßig, das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeiten extrem zu wählen (bei p_H 1,5 wäre q_m etwa 80 : 1 für Benzol : Wasser). Geeignete Strömungsverhältnisse, bei denen die Kolonne gut arbeitet, liegen im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 für Benzol : wässrige Phase.

Wählt man $q_m = 1$, so kann man aus den Gl. (6 S.7) und (26 S.27) den entsprechenden p_H -Wert berechnen bzw. der Abb. 8 entnehmen.

$$(- \log K_{(\text{para})} = + \log K_{(\text{ortho})}, \text{ bei } p_H 3,45)$$

Um die Versuche übersichtlich zu gestalten, wurden Lösungen von je 0,25 Gew. % o- und p-Toluidin in Benzol verwendet. Der p_H -wert der auf p_H 3,2 eingestellten wässrigen Phase bleibt dann bei der Extraktion praktisch konstant und im Extrakt scheidet sich kein Niederschlag aus.

Insgesamt wurden 14 Versuche bei verschiedenen Strömungsverhältnissen durchgeführt. Die Geschwindigkeit der Rührerachse der Scheibel-Kolonne betrug 1250 U/Min. Die Phasengrenzfläche in der Kolonne wurde stets kurz unterhalb der obersten Trennzone gehalten. Der Gesamtdurchsatz der Kolonne lag bei sämtlichen Versuchen bei etwa 2 L/Std. Nach Durchsatz einer dem Gesamtvolumen der Kolonne entsprechenden Menge der langsamer laufenden Phase wurden den auslaufenden Lösungen Proben entnommen und nach weiterem Durchsatz von 1L weitere Proben aufgefangen. Die Konstanz des Strömungsverhältnisses

innerhalb eines Versuches wurde mittels der Rotameter und der auslaufenden Lösungsmengen kontrolliert.

Die entnommenen Proben wurden, wie oben beschrieben, analysiert und die Ergebnisse in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Im folgenden wird kurz die Auswertung eines Versuches beschrieben.

Strömungsverhältnis: Pufferlösung / benzolische Toluidinlösung

$$q = 0,64$$

Ausflußmengen / Min.

Benzolphase 20,7ccm
~ 18,2g

Wasserphase 13,3ccm
~ 13,3g

Durch Titration bestimmter Gehalt der Ausflußmengen an Toluidin in Prozenten der Eingangsmengen

Benzolphase

28,5 Gew. %

o- + p-Toluidin

Wasserphase

71,5 Gew. %

o- + p-Toluidin

spektroskopisch bestimmte relative Zusammensetzung dieser Gemische

Benzolphase

$$Q = 1,725$$

= 97 % o-Tol

= 3 % p-Tol

Wasserphase

$$Q = 1,27$$

= 32 % o-Tol

= 68 % p-Tol

Die im Raffinat anfallenden 28,5 % der gesamten Toluidinmenge enthalten also 55 % des gesamten o-Tol, welches in einer Reinheit von 97 % anfällt. Im wässrigen Extrakt befinden sich 45 % des eingesetzten o- und 98 % des eingesetzten p-Toluidins.

Analog ergeben sich die übrigen Werte der Tab. 1.

Die Trennleistung der Kolonne ist nach der Gl. (183) errechnet.

Aus diesen Versuchen ergibt sich eine mittlere Trennleistung der Kolonne von 4,5 theoretischen Stufen gegenüber von 6,5 der Eichmessungen. Da die Trennleistung einer Kolonne wesentlich von den

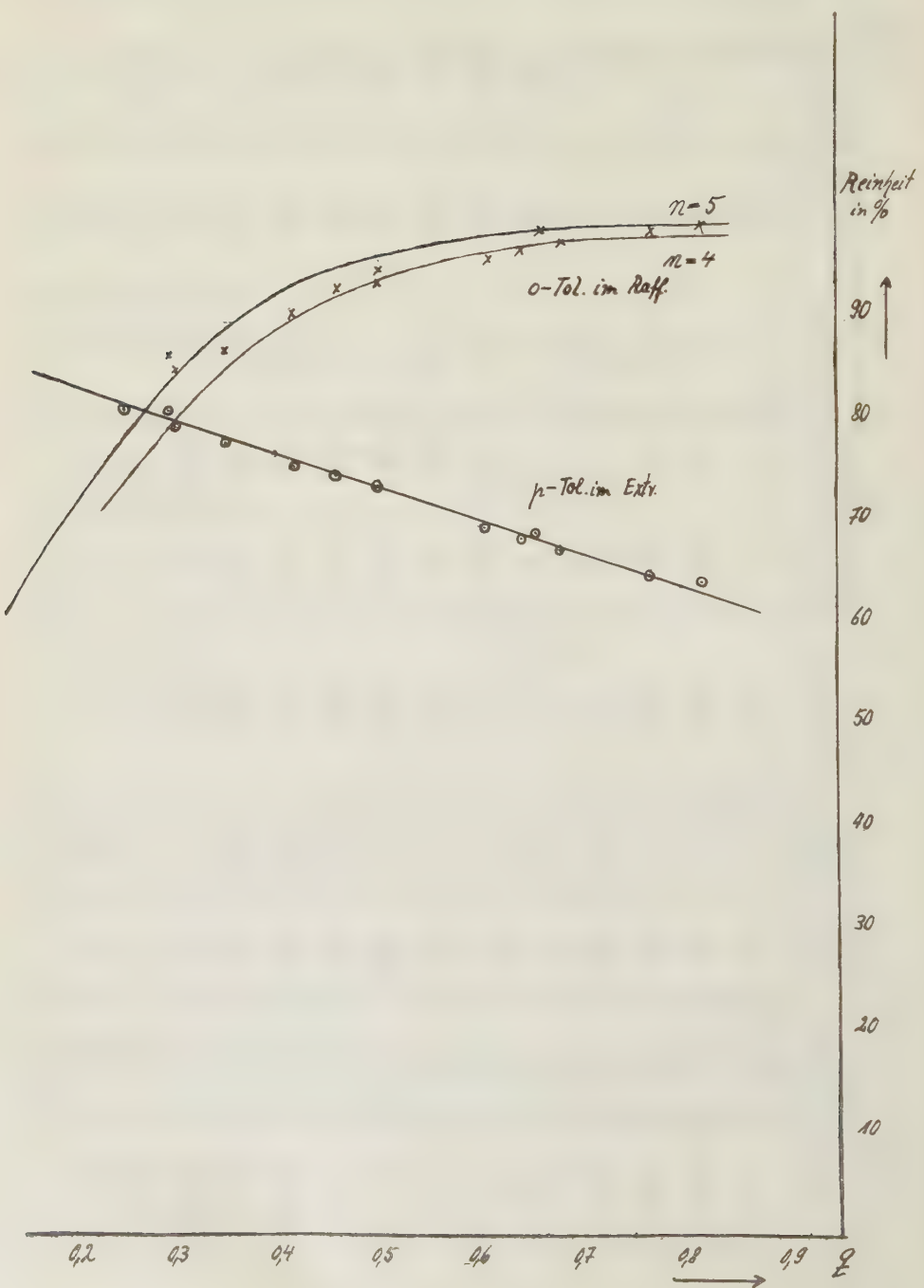
Tab. A

2/Min = 1250

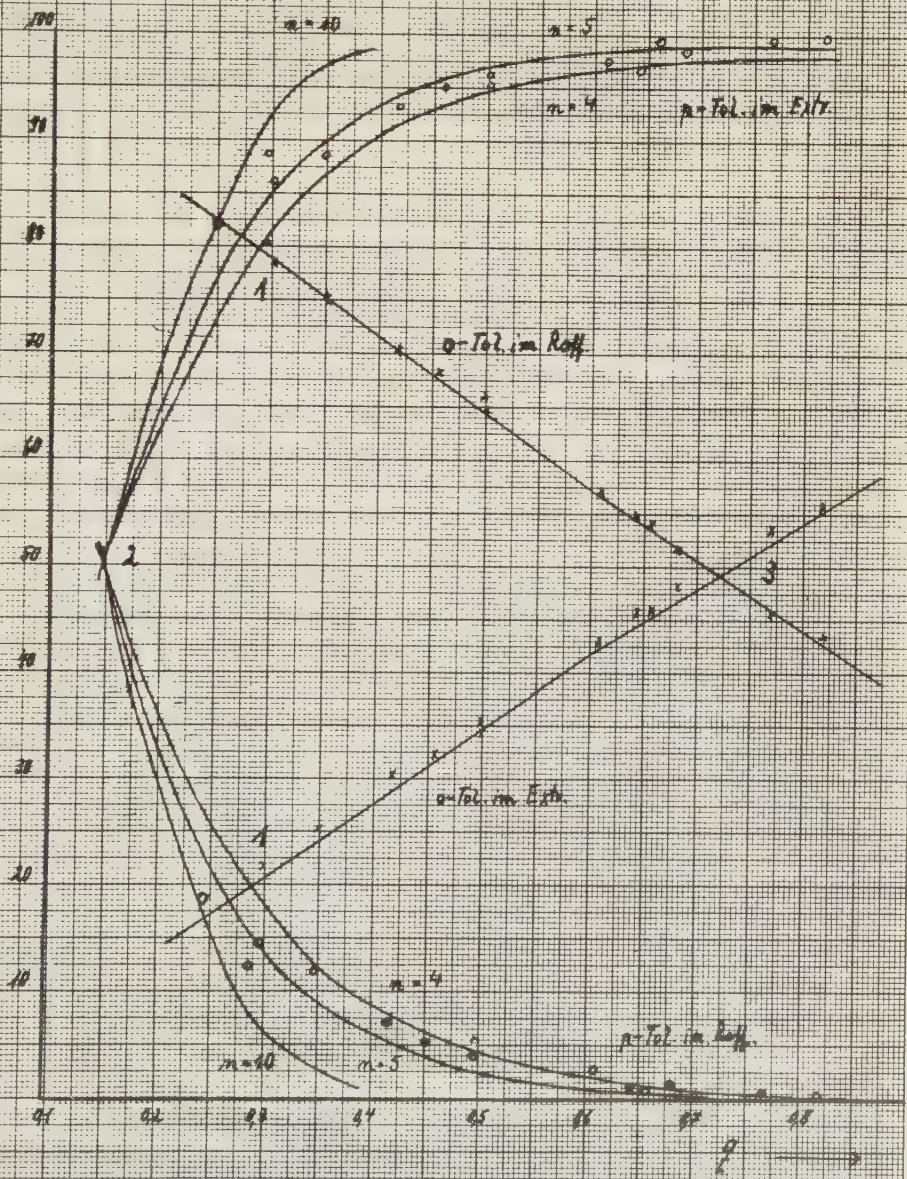
600. Jahrgang 1-3 1/2 cm/Min

$Q(\frac{1}{g})$	Reinheit o-Tol. im Kopf.	Anteile der Toluoline im Kopf in % des Extrah.		Reinheit p-Tol. im Extr.	Anteile der Toluoline im Extr. in % des Extrah.		n (Horn. Stoffen)	Mengen der Toluoline in % des Extrah. im Kopf.	
		o	p		o	p			
0,25	82	82	18	82	18	82	5,5	52,6	47,5
0,28	87	80	12	81,5	20	88	5,5	47	53
0,30	85	78	14	79,5	22	86	5	47	53
0,35	87	75	14,5	79	25	88,5	4,5	43	57
0,42	91	70	7	75,5	30	93	4	39	61
0,46	93	68	5	75	32	95	4	36,7	63,3
0,50	95	65	3,5	73,5	35	96,5	4,5	34,5	65,5
0,50	93	66	5	73,5	34	95	4	34	66
0,61	96	57	2,5	69,5	43	97,5	4	29	71
0,64	97	55	1,7	68	46	97	4,5	28,5	71,5
0,66	99	54	0,5	68,5	46	98,5	5	28	72
0,68	97,5	52	1,5	67,5	48	98,5	4	27,5	72,5
0,77	98,5	46	0,6	65	54	99,4	4,5	24	76
0,82	99	44	0,5	64	56	99,5	5	23	77

Abb. 9



Mengen in % des Einsatzes



physikalischen Eigenschaften der Stoffe und Lösungsmittel abhängt, ist diesem Unterschied keine Bedeutung beizumessen.

Die ausgezogenen Kurven der Abb. 9 zeigen die Reinheitsgrade der im Raffinat und Extrakt anfallenden o- und p-Toluidine errechnet nach den Gl. (2) und (5, S. 6) für 4 und 5 theoretische Stufen in Abhängigkeit vom Strömungsverhältnis. Die eingezeichneten Kreuze geben die Versuchsergebnisse für das o-, die Kreise für das p-Toluidin wieder.

In der folgenden Abb. 10 sind die Mengen des o- und p-Toluidins im Raffinat und Extrakt als Prozente der Eingangsmengen nach den Gl. (1 S. 3) und (4 S. 6) berechnet und als ausgezogene Kurven eingezeichnet. Die gemessenen Werte sind als Kreuze bzw. Punkte eingetragen.

Die Versuche bestätigen mit hinreichender Genauigkeit die Gültigkeit der obigen Gl. (1), (2), (4) und (5).

Im folgenden werden die beiden Abb. 9 und 10 kurz diskutiert. Der Reinheitsgrad (Abb. 9) des o-Tol. im Raffinat nimmt nach Art einer Exponentialfunktion mit steigendem q zu, während der des p-Tol. im Extrakt linear abnimmt. Während sich der Reinheitsgrad des o-Toluidins mit steigender Stufenzahl erhöht, bleibt der des p-Toluidins im Extrakt konstant. Beide Kurven schneiden sich bei einem bestimmten q -Wert, und dieser Schnittpunkt verschiebt sich mit steigender Kammerzahl zu kleineren Werten von q . Beide Toluidine fallen hier in gleichem Reinheitsgrad im Raffinat bzw. Extrakt an, weshalb auch gleiche Mengen von o- und p-Tol. im Raffinat bzw. Extrakt vorliegen müssen, wie sich aus der Abb. 10 Schnittpunkt 1 ergibt.

Bei dem Schnittpunkt 2 der berechneten Kurven von Abb. 10 finden sich jeweils 50 % des eingesetzten p-Tol. im Raffinat und Extrakt, wobei jedoch, wie sich aus der Abb. 9 ergibt, das p-Tol. im Extrakt einen höheren Reinheitsgrad als das o-Tol. im Raffinat besitzt.

Nach der Abb. 1 (S.5) fallen gleiche Mengen eines Stoffes im Raffinat und Extrakt an, wenn oberhalb einer bestimmten Stufenzahl, z.B. $n = 5$, der Verteilungsfaktor dieses Stoffes gleich 0,5 wird. Für

den Schnittpunkt 2 ergibt sich als Produkt des diesem zuzuordnenden Strömungsverhältnisses und K_2 des p-Toluidins

$$0,14 \cdot 3,55 \sim 0,5 \quad ; \quad q \sim \frac{0,5}{K_2} \quad (27)$$

Für den Schnittpunkt 3 ergibt sich analog als Produkt des diesem zuzuordnenden Strömungsverhältnisses und K_1 des o-Toluidins

$$0,72 \cdot 0,71 \sim 0,5 \quad ; \quad q \sim \frac{0,5}{K_1} \quad (28)$$

Gleiche Mengen eines Stoffes fallen also im Raffinat und Extrakt an, wenn dessen Verteilungsfaktor gleich 0,5 ist.

Im Gegensatz zu diesen Schnittpunkten 2 und 3 verschiebt sich der Punkt 1, wenn sich die Trennleistung der Kolonne ändert. Um diese Abhängigkeit zu verdeutlichen, ist auch ein Teil der Kurve für $n = 10$ errechnet und eingezeichnet. Mit steigender Trennleistung der Kolonne fallen gleiche Mengen von o- und p-Toluidin im Raffinat bzw. Extrakt bei kleineren Strömungsverhältnissen an.

Wie die strichpunktiert gezeichnete Kurve für $\beta = 1$ der Abb. 1 zeigt, verläuft diese oberhalb einer bestimmten Stufenzahl n nicht den Kurven für Werte von β kleiner als 1 parallel, sondern mit steigender Trennleistung gehen wachsende Mengen der Komponente $\beta = 1$ in den Extrakt, während die Mengen der Stoffe mit β kleiner als 1 konstant bleiben. Bei höherer Trennleistung der Kolonne geht also an sich eine größere Menge der Komponente 2 in den Extrakt, wobei die Menge der Komponente 1 konstant bleibt. Wenn also die Trennleistung besser wird, kann das Strömungsverhältnis verkleinert werden.

Dies wird für die Schnittpunkte 1 bestätigt, denn β_2 nimmt mit steigendem n ab:

$$\begin{array}{lll} n = 4 : 0,28 & . & 3,55 = 0,99 \\ 5 : 0,27 & . & 3,55 = 0,96 \\ 10 : 0,25 & . & 3,55 = 0,89 \end{array} \quad q \sim \frac{1}{K_2} \quad (29)$$

Da bei einem Strömungsverhältnis, bei welchem β_2 etwa gleich oder wenig kleiner als 1 ist, beide Stoffe in gleichem Reinheitsgrad abgetrennt werden, kann eine solche Einstellung zur Vortrennung eines

Gemisches dienen. Nach der Abb. 9 fallen hierbei beide Komponenten in einer Reinheit von 82 % an.

Dieser Reinheitsgrad kann durch Steigerung der Trennleistung der Kolonne nur unwesentlich erhöht werden, da die dem Reinheitsgrad des p-Toluidins im Extrakt entsprechende Kurve sehr flach verläuft. Den Schnittpunkten 1 kommt nur eine Bedeutung zu, wenn die hierbei erzielte Auftrennung möglichst vollständig ist und dies trifft nur dann zu, wenn das Verhältnis $K_2/K_1 = \alpha$ ziemlich groß ist. Für die Gegenstromextraktion selbst ergibt sich kein neuer Gesichtspunkt.

Links von den Schnittpunkten 1 nimmt mit kleiner werdendem q der Reinheitsgrad der im Extrakt anfallenden Komponente zu und der Reinheitsgrad der Komponente im Raffinat ab. Die Verhältnisse kehren sich gegenüber $q > 1/K_2$ um. Da beide β -Werte kleiner als 1 sind, bleibt der Stoff mit dem kleineren β_1 zum überwiegenden Teil zusammen mit einem Teil des Stoffes β_2 im Raffinat zurück, während nur ein Teil der Komponente β_2 in den Extrakt geht. Die Komponente β_2 fällt also im Extrakt in größerer Reinheit an, als die Komponente β_1 im Raffinat.

Bei Werten von $q > 0,5/K_1$, rechts vom Schnittpunkt 3, nähern sich die Kurven des o-Toluidins im Extrakt und Raffinat mit steigendem q den Kurven des p-Toluidins im Extrakt und Raffinat und würden diese, wenn man die Kurven extrapoliert, berühren. Beide Stoffe gehen dann vollständig in den Extrakt und eine Trennung durch die Gegenstromextraktion ist nicht mehr möglich. Dies wäre der Fall, wenn β_1 gleich oder größer als 1 wird.

Der Schnittpunkt 2 wurde nur aus den gestrichelt gezeichneten, extrapolierten Kurven errechnet, da die zuzuordnenden Strömungsverhältnisse weit außerhalb der für die Versuche gewünschten Größenordnung liegen. Die Schnittpunkte 1 und 3 ergeben sich aus den Versuchsdaten.

Zusammenfassend kann folgendes festgestellt werden:

1. Mit steigendem Strömungsverhältnis wächst der Reinheitsgrad des im Raffinat anfallenden Stoffes an, wobei die Ausbeute linear abnimmt. Als obere Grenze für das Strömungsverhältnis ergibt sich $q = 1/K_1$, bei welchem zwar ein extrem reines o-Toluidin, jedoch in

Null Prozent Ausbeute anfällt. Als untere Grenze ergibt sich $q = 1/K_2$, bei welchem beide Komponenten in gleichem Reinheitsgrad im Raffinat bzw. Extrakt anfallen.

2. Bei $q < 1/K_2$ steigt mit fallendem q der Reinheitsgrad des im Extrakt anfallenden p-Toluidins linear an, nimmt dessen Ausbeute jedoch ab.

3. Bei $q = 0,5/K_1$ fallen je 50 % der eingesetzten Menge des o-Toluidins im Raffinat und Extrakt an.

4. Bei $q = 0,5/K_2$ fallen je 50 % des eingesetzten p-Toluidins im Raffinat und Extrakt an.

Mit beliebig hohem Reinheitsgrad kann also aus dem Gemisch zweier Komponenten nur der Stoff mit dem kleineren Verteilungskoeffizienten im Raffinat abgetrennt werden. Der zu erzielende Reinheitsgrad und die Ausbeuten sind von dem Quotienten der Verteilungskoeffizienten der beiden Stoffen, der Trennleistung der Kolonne sowie dem Strömungsverhältnis der beiden Phasen abhängig.

Es gelingt jedoch mit einer einfachen Gegenstromextraktion nicht, ein Gemisch aus mehreren, beispielsweise 6 Komponenten, Schritt für Schritt in die einzelnen Komponenten oder in zwei Fraktionen aufzutrennen. Nur ein bestimmter Bruchteil einer Komponente, nämlich derjenigen mit dem kleinsten Verteilungskoeffizienten, kann abgetrennt oder das Gemisch kann in zwei Fraktionen derart aufgetrennt werden, daß die eine Fraktion einen bestimmten Prozentsatz der Komponenten 1-3, die andere jedoch sämtliche Komponenten enthält, wobei deren Zusammensetzung zugunsten der Stoffe 4-6 verschoben ist.

Der grundsätzliche Nachteil der einfachen Gegenstromextraktion liegt also darin, daß eine quantitative Abtrennung einer Komponente oder einer Komponentengruppe nicht möglich ist, sondern zusammen mit den nicht gewünschten Komponenten auch ein relativ hoher Anteil der gewünschten Stoffe verloren geht. Dieser Nachteil ist grundsätzlicher Art und liegt im Wesen der Methode begründet.

Verfahren mit zwei Kolonnen.

Aufgabe der folgenden Versuche mit zwei Kolonnen war, festzustellen, wie sich die Zusammensetzung des Raffinates und Extraktes der zweiten Kolonne in Abhängigkeit von den Strömungsverhältnissen in beiden Kolonnen ändert. Unter q wird hierbei wieder das Strömungsverhältnis des Extraktionsmittels zum Lösungsmittel verstanden, also in der ersten Kolonne das Verhältnis der wässrigen Phase zum Benzol und in der zweiten das Verhältnis des Benzols zur wässrigen Phase, da in der letzten das ursprüngliche Lösungsmittel die Rolle des Extraktionsmittels übernimmt und umgekehrt.

Das Fließschema entsprach dem der Abb. 5. (S 12).

Das Strömungsverhältnis wurde in beiden Kolonnen so gewählt, daß q_1 der ersten Kolonne gleich $1/q_2$ der zweiten Kolonne war. Der Gesamtdurchsatz der beiden Kolonnen war also der gleiche, und auf diese Weise wurde eine Änderung der Trennleistung der Kolonnen in Abhängigkeit vom Gesamtdurchsatz ausgeschaltet.

In den folgenden Versuchen wurde das Strömungsverhältnis der ersten Kolonne, wie bei den Versuchen mit einer Kolonne, in weiten Grenzen variiert und die zweite Kolonne wurde jeweils bei entsprechenden $q_2 = 1/q_1$ betrieben. Es sollte hierdurch festgestellt werden, wodurch sich das Verfahren beim Strömungsverhältnis $q_1 = 1/q_2 = q_m$ gegenüber Versuchen beim Strömungsverhältnis $q_1 = 1/q_2 \neq q_m$ auszeichnet.

Die Phasengrenzflächen wurden in beiden Kolonnen kurz unterhalb der obersten Trennzone konstant gehalten. Nach Durchsatz von genügenden Mengen der beiden Phasen durch beide Kolonnen, um die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes in sämtlichen Stufen der beiden Kolonnen zu sichern, wurden den ausfließenden Lösungen Proben entnommen und, wie oben beschrieben, die Konzentration der Toluidine und deren Reinheitsgrad bestimmt.

Die Konzentration der benzolischen Ausgangslösung lag wieder bei je 0,25 Gewichtsprozent an o- und p-Toluidin. Die p_H -Änderung der wässrigen Phase betrug maximal 0,1 p_H -Einheiten, nämlich von p_H 3,2 auf

Zusammenfassung.

685. Jodzahl: 35 mm/min.

20 Min: 1250

- 41 -

1	2	3	4	5	6	7	8
	$\frac{2}{1} = \frac{1}{2}$	Reinheit des o-Tol. im Stoff 1	Ausbeute des Toluolins im Stoff 1 und 2 als Einheiten	Reinheit des p-Tol. im Stoff 2	Ausbeute des p-Tolins im Stoff 1 und 2 als Einheiten	relative Toluolmenge des Stoff 2 % 0	Menge des Tol. im Stoff 2 als % des Einheiten 0
1	0,215	72,5	85 30	99,9	45	19 81	15 655
2	0,25	80	82 20	99,9	10	19,5 80,5	17 70
3	0,26	80	81 20	99,9	11	21 79	19 70
4	0,30	85	78,5 16	99,5	17	22 78	21 67
5	0,44	85,5	76 14	99,5	23	25 75	24 63
6	0,39	89	72,5 9	99,5	30,5	30 70	27 62
7	0,385	87,5	72 9	99,5	31	30 70	27,5 61,5
8	0,45	91	68 7	99,5	38,5	33 67	32 57
9	0,50	95	64 3,5	99,5	44,5	36 64	35 53
10	0,61	98	57 1	99,0	54	46 54	42 45
11	0,63	98	55 1	99,0	53,5	49 51	44 43,5
12	0,66	99	54 0,5	99,0	57,5	53 47	45 41,5
13	0,76	98,5	47 0,7	98	63	58 42	52 36
14	0,85	99	42 0,5	98	66,5	63,5 36,5	57 33

p_H 3,3. Innerhalb dieses Bereiches können die Verteilungskoeffizienten etwa als konstant angenommen werden.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabl. 2 zusammengestellt.

Diskussion der Tabelle 2.

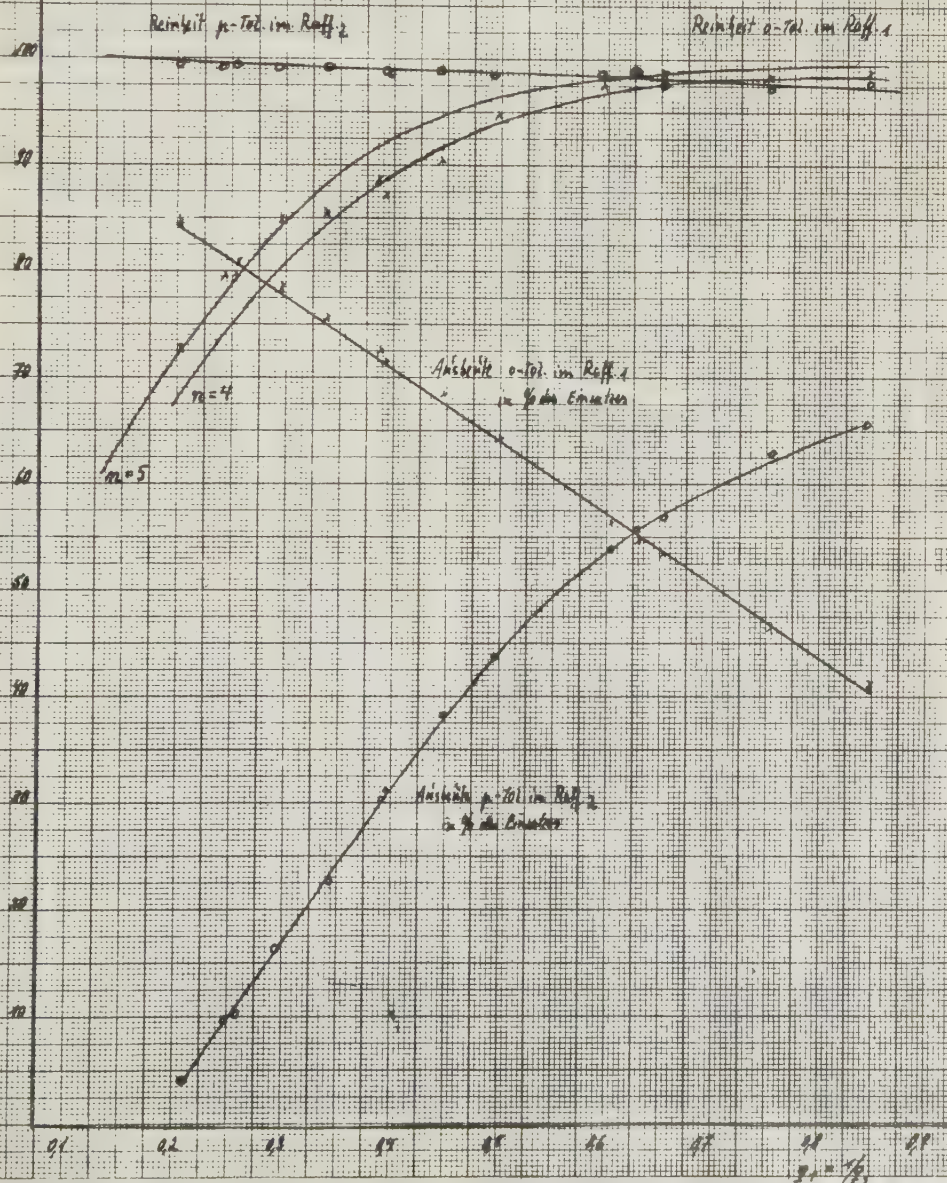
Die in den Spalten 3 und 4 aufgeführten Reinheitsgrade und auf den Stoffeingang bezogenen prozentualen Ausbeuten des o-Toluidins im Raffinat der ersten Kolonne entsprechen den Werten mit einer Kolonne.

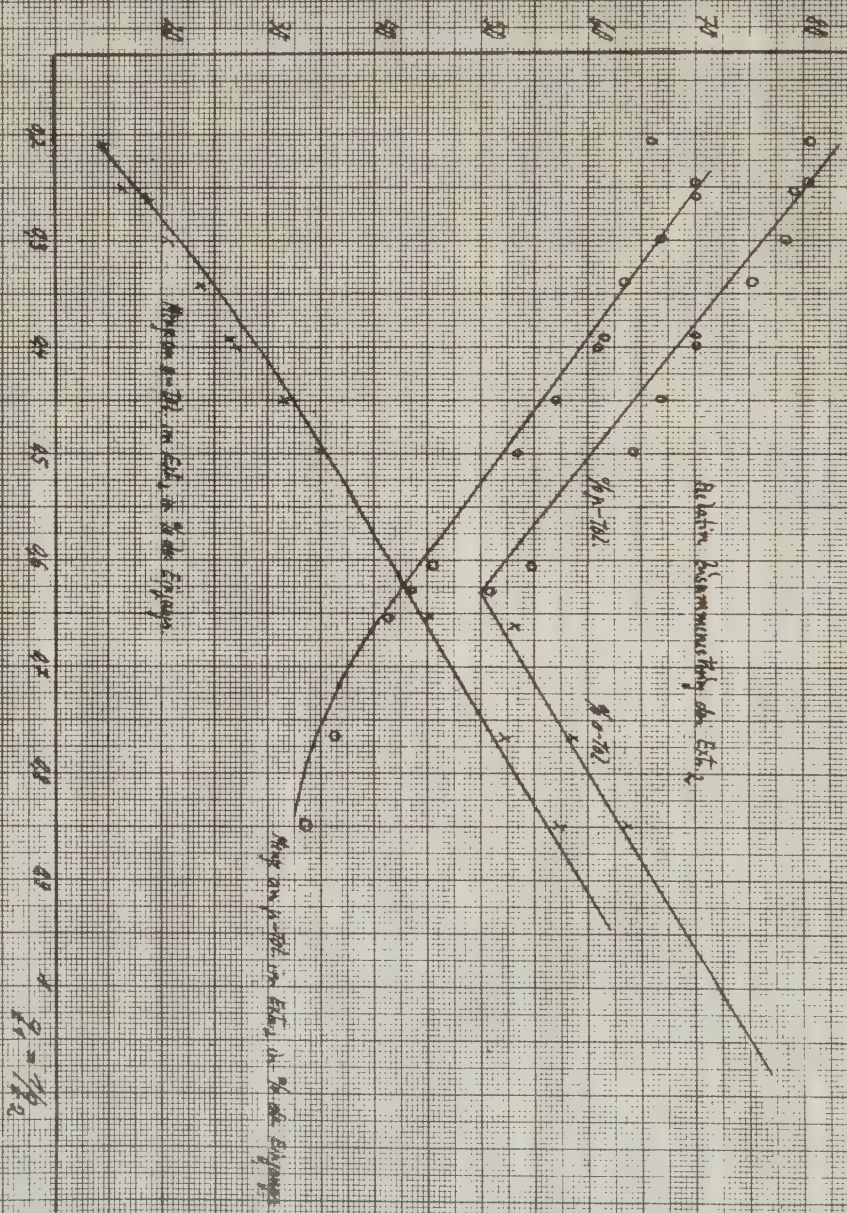
Die Spalten 5 und 6 zeigen eine geringe Abnahme des Reinheitsgrades des im Raffinat der zweiten Kolonne anfallenden p-Toluidins mit steigendem q , während die auf den Stoffeingang bezogene Ausbeute stark zunimmt.

Die Spalten 7 und 8 zeigen die prozentuale Zusammensetzung des Extraktes der zweiten Kolonne und die in diesem anfallenden Mengen von o- und p-Toluidin, bezogen auf den Eingang der ersten Kolonne.

Da bei kleinem Strömungsverhältnis ein hoher Prozentsatz des in der Eingangslösung vorliegenden o-Toluidins im Raffinat der ersten Kolonne verbleibt, kann nur ein geringer Prozentsatz in das Raffinat und den Extrakt der zweiten Kolonne gehen. Mit steigendem q sinkt der Prozentsatz des o-Toluidins im Raffinat der ersten Kolonne und er steigt daher im Extrakt der zweiten Kolonne an, während er im Raffinat dieser zweiten Kolonne fast konstant bleibt, wie es sich aus der Spalte 5, welche die Reinheit des p-Toluidins im Raffinat 2 zeigt ergibt. Mit wachsendem q fällt die Menge des im Raffinat der ersten Kolonne verbleibenden p-Toluidins und fällt gleichzeitig dessen Anteil im Extrakt der zweiten Kolonne, während er jedoch im Raffinat dieser zweiten Kolonne ansteigt. Gleiche Mengen der beiden Toluidine im Extrakt der zweiten Kolonne fallen bei $q_1 = 1/q_2 = 0,63$ an, daher werden auch gleiche Mengen der beiden Toluidine im Raffinat der ersten und zweiten Kolonne in etwa gleicher Reinheit gefunden.

Die im Raffinat der ersten und zweiten Kolonne anfallenden Mengen von o- und p-Toluidin bezogen auf ihre Eingangsmengen und deren Reinheitsgrade sind in der Abb. 11 in Abhängigkeit von $q_1 = 1/q_2$ aufgetragen. Die ausgezogenen Kurven sind nach den Gl. (1,2,4,5,12) (S. 3,6,15) für die erste Kolonne und ausgehend von der sich





hieraus ergebenden Zusammensetzung des Extraktes dieser ersten Kolonne auch für die zweite Kolonne errechnet. Die Versuchswerte sind als Kreise für das p-Toluidin und als Kreuze für das o-Toluidin eingezeichnet. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit den errechneten Werten.

In der Abb. 12 sind die Mengen der beiden Tluidine im Extrakt der zweiten Kolonne bezogen auf den Stoffeingang der ersten Kolonne, sowie die relative Zusammensetzung des Extraktes der zweiten Kolonne gegen das Strömungsverhältnis $q_1 = 1/q_2$ aufgetragen. Mit steigendem q wächst die im Extrakt der zweiten Kolonne anfallende Menge o-Toluidin an, fällt dagegen die des p-Toluidins. Beide Kurven schneiden sich bei $q_1 = 1/q_2 = 0,63$. Bei diesem Strömungsverhältnis liegen im Extrakt der zweiten Kolonne gleiche Mengen von o- und p-Toluidin vor und der Extrakt zeigt die gewünschte Zusammensetzung der beiden Toluidine im Verhältnis von 1:1, die der Ausgangslösung entspricht, wobei allerdings die Gesamtkonzentration geringer ist.

Steigt das Strömungsverhältnis über 0,63 an, so verschiebt sich das Zusammensetzungsverhältnis des Extraktes der zweiten Kolonne zu Gunsten des o-Toluidins. Wie aus der Abb. 11 zu erkennen ist, fällt dann das o-Toluidin im Raffinat der ersten Kolonne in höherer Reinheit an als das p-Toluidin im Raffinat der zweiten Kolonne.

Das Strömungsverhältnis

$$q_1 = 1/q_2 = 0,63$$

entspricht jedoch nach Gl. (6) (2.7)

$$\text{für } k_{1(o)} = 0,71 \quad \text{und} \quad k_{2(p)} = 3,55$$

$$q_1 = 1/q_2 = q_m$$

Diese Versuchsreihe bestätigt also, daß bei gegebenen Verteilungskoeffizienten der beiden Komponenten nur bei einem bestimmten Strömungsverhältnis der beiden Phasen, nämlich q_m in der ersten und $1/q_m$ in der zweiten Kolonne in den Raffinaten der beiden Kolonnen gleiche Mengen der beiden Komponenten in etwa gleichem Reinheitsgrad abgetrennt werden und der Extrakt der zweiten Kolonne die gleiche relative Zusammensetzung wie die der ersten Kolonne zugeführte

Ausgangslösung besitzt. Er könnte auf die Ausgangskonzentration eingeeengt der ersten Kolonne wieder zugeführt werden, ohne daß sich die Arbeitsbedingungen der beiden Kolonnen ändern.

Diese Rückführung des Extraktes der zweiten Kolonne kann entweder diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen. Im ersten Falle wird nach Beendigung eines Durchflusses der aufzuarbeitenden Ausgangslösung der Extrakt der zweiten Kolonne entweder in der direkt anfallenden Konzentration oder nach Konzentrierung auf die Konzentration der Ausgangslösung wieder in die erste Kolonne gegeben. In mehreren Durchgängen kann dann die aufzuarbeitende Ausgangslösung praktisch quantitativ in die Komponenten aufgetrennt werden.

Wird der anfallende Extrakt der zweiten Kolonne direkt von neuem der ersten Kolonne wieder zugeführt, so ist die Konzentration dieses Extraktes um den Faktor $\frac{z_{o2}}{c_o}$ (z_{o2} = Konzentration der Substanz im Extrakt 2) kleiner als die des Ausgangsgemisches. Beim m -ten Durchlauf beträgt dieser Faktor $(\frac{z_{o2}}{c_o})^m$. Der Extrakt der zweiten Kolonne wird bei jedem Durchlauf verdünnter.

(Im angeführten Beispiel ist $z_{o2}/c_o = 0,44$. Nach drei Durchläufen wäre also $z_{o2} = (0,44)^3 \cdot c_o = 0,085 \cdot c_o$).

Wird der Extrakt der zweiten Kolonne jedoch durch Konzentrieren von der Konzentration z_{o2} auf c_o gebracht, so ist beim ersten Durchlauf die nach dem Konzentrieren in der Zeiteinheit anfallende Menge Extrakt $V'_{L2} = z_{o2}/c_o \cdot V_{L2}$ (V_{L2} bedeutet das Volumen des in der Zeiteinheit die zweite Kolonne durchsetzenden Lösungsmittels L_2 , welches in dieser Kolonne als Extraktionsmittel dient). Beim m -ten Durchlauf ist die konzentrierte Extraktmenge der zweiten Kolonne $V'_{L2} = (z_{o2}/c_o)^m \cdot V_{L2}$. Bei diesem Verfahren wird also das Volumen des eingeeengten Extraktes bei jedem Durchlauf geringer. (Im angeführten Beispiel ist nach dem dritten Durchlauf $V'_{L2} = (0,44)^3 \cdot V_{L2}$. Da bei q_m gearbeitet werden soll, ist $V_{L2} = V_{L1} \cdot (V_{L1}$ bedeutet das Volumen des in der Zeiteinheit die erste Kolonne durchsetzenden Lösungsmittels L_1 , in dem hier das zu trennende Ausgangsgemisch gelöst ist). Das Volumen des nach dem dritten Durchlauf zu extrahierenden Gemisches ist 8,52 % des ursprünglichen Ausgangsgemisches.

Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise wird der Extrakt der zweiten Kolonne laufend eingesenkt und als Rücklauf der Ausgangslösung zugegeben. Hierdurch ändert sich an den Arbeitsbedingungen der beiden Kolonnen nichts, nur der Durchsatz an Ausgangslösung muß um den des Rücklaufes vermindert werden.

Bedeutet nun der Durchsatz D die Substanzmenge, die in der Zeiteinheit der ersten Kolonne zugeführt wird, so ist ohne Rücklauf

$$D = c_0 \cdot V_{L1} \quad (30)$$

und mit Rücklauf

$$D' = c_0 \cdot V_{L1} - c_0 \cdot V'_{L2} = c_0 \cdot V_{L1} - z_{02} \cdot V_{L2} \quad (31)$$

$$(\text{da } c_0 V'_{L2} = z_{02} \cdot V_{L2})$$

Nach der Gl. 14a (S. 16) ergibt sich:

$$D' = c_0 V_{L1} - \frac{c_0 V_{L2}}{q_1 q_2} \left(1 - \frac{1 - \beta_1}{1 - \beta_1^{n+1}} \right) \left(1 - \frac{1 - \beta_2}{1 - \beta_2^{n+1}} \right) \quad (32)$$

hierbei bezieht sich β_1 auf die Kolonne 1 und β_2 auf die Kolonne 2,

$$\text{da jedoch } q_1 = \frac{V_E}{V_{L1}} \quad \text{und} \quad q_2 = \frac{V_{L2}}{V_E} \quad \text{ist,}$$

$$\text{ergibt sich } \frac{V_{L2}}{q_1 q_2} = V_{L1} \quad \text{und}$$

$$D' = c_0 V_{L1} \left[1 - \left(1 - \frac{1 - \beta_1}{1 - \beta_1^{n+1}} \right) \left(1 - \frac{1 - \beta_2}{1 - \beta_2^{n+1}} \right) \right] \quad (33)$$

Da β_1 gleich $q_1 K$ und β_2 gleich $q_2 K$ war, hängt der Durchsatz der Kolonnen beim Arbeiten mit Rücklauf von den Verteilungskoeffizienten der aufzutrennenden Stoffe $K = K_1, K_2 \dots$ und den jeweils eingestellten Strömungsverhältnissen q_1 und q_2 ab.

(In unserem Beispiel ist V_{L2} gleich 44 % von V_{L1} , der Durchsatz beträgt somit 56 % des Durchsatzes ohne Rücklauf).

Die vorausgegangenen Ausführungen zeigen, daß das kontinuierliche Verfahren unter der Voraussetzung unveränderter Ausbeuten, Reinheitsgrade usw. bei jedem Durchlauf nur bei $q_1 = q_m$ und $q_2 = 1/q_m$ durchführbar sein sollte, denn bei anderen Strömungsverhältnissen hat der Extrakt der zweiten Kolonne eine andere Zusammensetzung als die Ausgangslösung und würde mit dieser gemischt deren Zusammensetzung ändern. Es hat sich jedoch gezeigt, daß noch eine andere Arbeitsweise möglich ist, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Diese Verfahrensweise scheint allgemein gewisse Vorteile gegenüber anderen bekannten aufzuweisen, so daß eine genauere experimentelle Überprüfung und theoretische Erörterung vorteilhaft wäre.

Als Kriterium des Verfahrens mit zwei Kolonnen wurde die Beziehung der Gl. (15 S.16) definiert. Danach sollte das Verhältnis der Stoffmengen im Extrakt 2 das gleiche sein wie in der Ausgangslösung.

Es wäre also zu prüfen, ob sich die Forderung der Gl. (15) auch bei anderen Strömungsverhältnissen erfüllen läßt und welche Vor- und Nachteile sich hierbei ergeben.

Aus der Theorie hatte sich bereits ergeben, daß dies der Fall sein sollte, wenn nach der Gl. (20 S.17)

$$q_1/q_2 = \frac{1}{K_1 K_2} = q_m^2 \quad \text{ist.}$$

In der Tab. 2 (S.41) sind die Mengen von o- und p-Toluidin im Raffinat 1 und 2 sowie im Extrakt 2 aufgeführt. Trägt man diese nun, wie in der Abb. 13, gegen das Strömungsverhältnis q auf, so erhält man 6 Kurven, die sich in verschiedenen Punkten schneiden.

Die Bedeutung der insgesamt 7 Schnittpunkte der verschiedenen Funktionen soll im folgenden kurz diskutiert werden. Hierbei ist zu beachten, daß das Verhältnis der beiden Komponenten der Ausgangslösung $c_{o(1)} / c_{o(2)}$ gleich 1 ist.

- Punkt A : zwischen Raffinat₁(o-Tol.) und Raff.₂(p-Tol.)
 bei $q_1 = 1/q_2 = q_m = 0,63$
 Je 56 % der Ausgangsmengen beider Toluidine fallen im Raff. 1 bzw. 2 an. Im Extrakt 2 müssen sich also je 44 % beider Toluidine befinden und dies trifft für den
- Punkt B : zu, der ebenfalls bei $q_1 = 1/q_2 = q_m = 0,63$ liegt.
- Punkt C : zwischen Raff.₁(o-Tol.) und Extr.₂(o-Tol.)
 bei $q_1 = 1/q_2 = 0,725$
 Je 49 % der Ausgangsmenge des o-Toluidins finden sich im Raff.₁ und Extr.₂
- Punkt D : zwischen Raff.₂(p-Tol.) und Extr.₂(p-Tol.)
 bei $q_1 = 1/q_2 = 0,55$
 Je 49 % der Ausgangsmenge des p-Toluidins finden sich im Raff.₂ und Extr.₂.
- Punkt E : zwischen Extr.₂(o-Tol.) und Raff.₂(p-Tol.)
 bei $q_1 = 1/q_2 = 0,36$
 Je 24 % des eingesetzten o- und p-Toluidins fallen im Extr.₂ bzw. Raff.₂ an.
- Punkt F : zwischen Raff.₁(p-Tol.) und Raff.₂(p-Tol.)
 bei $q_1 = 1/q_2 = 0,29$
 Je 16 % des eingesetzten p-Toluidins fallen im Raff.₁ und 2 an.
- Punkt G : zwischen Extr.₂(o-Tol.) und Raff.₁(p-Tol.)
 bei $q_1 = 1/q_2 = 0,265$
 18 % des eingesetzten o-Toluidins fallen im Extr.₂,
 18 % des eingesetzten p-Toluidins fallen im Raff.₁ an.

Von allen diesen Schnittpunkten liegen nur A und B bei gleichen Werten von q_1 und $1/q_2$, nämlich bei q_m . Bei diesem Strömungsverhältnis werden gleiche Mengen der beiden Komponenten im Raff.₁ und 2 abgetrennt. Der Extrakt 2 hat dann die gewünschte relative Zusammensetzung im Verhältnis 1:1 entsprechend der Gl. (15).

Um zu sehen, wie die Verhältnisse liegen, wenn q_1 ungleich $1/q_2$ gewählt wird, braucht nur berücksichtigt zu werden, daß im vorliegenden Falle der Gl. (15) § 8.16) die hier $z_{o2(1)}/z_{o2(2)} = 1$ lautet, genügt werden muß.

Läuft die Kolonne 1 beispielsweise bei $q_1 = 0,5$, so entspricht der Punkt H dem Gehalt des Raff. 1 an o-Toluidin. In diesem fallen 64 % des gesamten o-Toluidins an. Damit nun der Extrakt 2 der zweiten Kolonne die gewünschte Zusammensetzung von 1:1 zeigt, müssen im Raff.2 dieser Kolonne ebenfalls 64 % des gesamten p-Toluidins abgetrennt werden. Diesen Gehalt an p-Tol. zeigt das Raff.2 am Punkte H', dem ein Strömungsverhältnis in der zweiten Kolonne von $1/q_2 = 0,8$ zuzuordnen ist. Fallen je 64 % der beiden Toluidine im Raff.1 und 2 an, so müssen im Extr.2 je 36 % der beiden Stoffe vorliegen. Dies trifft für das o-Tol. am Punkte J und für das p-Tol. etwa am Punkte J' zu.

Durch das Strömungsverhältnis der ersten Kolonne ist also sowohl die Menge an o-Toluidin im Raff.1 als auch im Extr.2 gegeben, denn im Extr.2 soll ja die gesamte beim Einkolonnenverfahren sonst im Extr.1 verlorene Menge o-Tol. wiedergewonnen werden. Durch entsprechende Wahl von $1/q_2$ muß nun die im Raff.2 und Extr.2 anfallende Menge p-Toluidin den Mengen des o-Toluidins im Raff.1 und Extr.2 angepaßt werden.

Wie die Abb. 13 zeigt, trifft dies zu, wenn einem $q_1 = 0,5$ ein $1/q_2 = 0,8$ zugeordnet wird.

Zur Diskussion eines weiteren Beispiels soll angenommen werden, daß die Kolonne 1 bei $q_1 = 0,7$ arbeitet. Dem Punkte K entsprechend würden im Raff.1 rund 51 % und, wie der Punkt L zeigt, im Extr.2 etwa 47,5 % des eingesetzten o-Toluidins anfallen. Um im Raffinat der zweiten Kolonne ebenfalls 51 % des eingesetzten p-Toluidins abzutrennen, muß diese dem Punkte K' entsprechend bei $1/q_2 = 0,57$ arbeiten. Entsprechend dem Punkte L' ergibt sich dann als Gehalt des Extraktes 2 an p-Toluidin 47,5 %. Die restlichen Mengen von o- und p-Toluidin finden sich in den Raffinaten 1 und 2, wie aus den Kurven Raff.2(o-Tol) und Raff.1(p-Tol) zu sehen ist.

Einem $q_1 = 0,7$ entspricht also ein $1/q_2$ von 0,57.

Diese Verhältnisse gelten selbstverständlich auch, wenn man q_1 und $1/q_2$ vertauscht, so daß einem $q_1 = 0,8$ ein $1/q_2 = 0,5$ und einem $q_1 = 0,57$ ein $1/q_2 = 0,7$ zuzuordnen wäre.

Aus diesen Beispielen ist einzusehen, daß jedem beliebigen q_1 ein Wert von $1/q_2$ zugeordnet werden kann, welcher zur Erfüllung der Gl. (20 g.17) führt.

Die Prüfung der Gl. (20) kann nun leicht vorgenommen werden:

Es ist beim obigen Beispiel $q_m = 0,63$ und $q_m^2 \approx 0,4$

Fall 1 : $q_1/q_2 = 0,5 \cdot 0,8 = 0,4$

Fall 2 : $q_1/q_2 = 0,7 \cdot 0,57 \approx 0,4$

Somit ergibt sich, daß die Forderung der Gl. (18) erfüllt wird, wenn die Strömungsverhältnisse der beiden Kolonnen der Gl. (20) genügen.

Wählt man q_1 größer als q_m , dann fällt das o-Tol. im Raffinat 1 in größerer Reinheit, allerdings geringerer Ausbeute als bei q_m an.

Wählt man q_1 kleiner als q_m , dann ist der Reinheitsgrad geringer, die Ausbeute jedoch höher als bei q_m .

Nach der Tab. 2 besitzt das o-Toluidin im Raff. 1 bei $q_1 = 1/q_2 = q_m$ eine Reinheit von 98 % und das p-Toluidin im Raff. 2 eine von 99 %. Dieser Reinheitsgrad des o-Toluidins sei für einen vorgegebenen Zweck unnötig hoch und hierfür sei ein Reinheitsgrad von 93 % ausreichend, doch wäre es erwünscht, das p-Toluidin in möglichst hoher Reinheit zu erhalten.

Mit einer Reinheit von etwa 93 % fällt das o-Toluidin im Raff. 1 bei $q_1 = 0,5$ an, wie aus der Abb. 11 ersichtlich ist. Wie die Abb. 11 (54) ebenfalls zeigt, würden hierbei 64 % der eingesetzten o-Toluidinmenge

Während beim Einkolonnenverfahren ein durch Vergrößerung des Strömungsverhältnisses erzielter höherer Reinheitsgrad einen höheren Verlust der gewünschten Substanz zur Folge hat, ist zwar beim Verfahren mit zwei Kolonnen die Ausbeute in den einzelnen Durchläufen geringer als bei q_m , es geht jedoch nichts verloren, da der Extrakt der zweiten Kolonne eingeeengt, der ersten Kolonne wieder zugeführt wird. Bei diskontinuierlicher Arbeitsweise wird in jeder Durchlauf also ein geringerer Prozentsatz der gewünschten Komponenten abgetrennt. Zur quantitativen Aufarbeitung eines Gemisches ist bei einem größeren Strömungsverhältnis nur eine größere Zahl von Durchläufen erforderlich. Ein durch Vergrößerung des Strömungsverhältnisses erzielter höherer Reinheitsgrad der aufgetrennten Komponenten erfordert also nur einen höheren Zeit- und Energieaufwand, bedingt jedoch keinen Verlust.

und nicht nur 56 %, wie bei q_m im Raff. 1 gewonnen werden. Zur Aufarbeitung eines Gemisches sind dann weniger Durchläufe erforderlich, und der Durchsatz an Ausgangslösung kann bei jedem Durchlauf größer gewählt werden. Dies bedeutet sowohl eine Zeit- als auch Energieersparnis.

Die Gültigkeit dieser Überlegungen und der Gl. (20) sollte durch die folgenden Versuche bewiesen werden.

In einer ersten Versuchsreihe wurde $q_1 = 0,5$ konstant gehalten und $1/q_2$ zwischen 0,5 und 0,92 variiert. Die Toluidinmenge und dessen Reinheit im Raff. und Extr. der ersten Kolonne bleibt hierbei konstant. Der Extrakt dieser ersten Kolonne wird in der zweiten mit sinkenden Mengen Extraktionsmittel behandelt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tab. 3 zusammengefaßt. In der Abb. 14 ist die relative Zusammensetzung des Extr. 2 gegen $1/q_2$ aufgetragen. Hierbei sind die ausgezogenen Kurven nach den G. (4 S. 4 u. 13 S. 15) errechnet und die eingezeichneten Punkte geben die Versuchsergebnisse wieder. .

Mit steigendem $1/q_2$ verschiebt sich die Zusammensetzung des Extraktes der zweiten Kolonne an o- und p-Toluidin von 39 : 61 gegen 52 : 48. Die gewünschte Zusammensetzung von 50 : 50 ergibt sich experimentell für $1/q_2 = 0,85$. Diesem entspricht nach Gl. (20) ein theoretischer Wert von $1/q_2 = 0,8$. Die Übereinstimmung ist also befriedigend.

Die Menge des o- und p-Toluidins und der Reinheitsgrad des o-Toluidins im Raff. 1 bleiben bei allen Versuchen konstant. Die im Extrakt 2 anfallende Menge des o-Toluidins ändert sich in Abhängigkeit von $1/q_2$ so wenig, daß sie experimentell nicht bestimmt werden konnte. Die Menge des p-Toluidins im Extrakt 2 fällt mit steigendem $1/q_2$, während sie im Raffinat 2 ansteigt. Da mit steigendem $1/q_2$ wachsende Mengen von o-Toluidin im

1263

$$\frac{1}{2} \text{ karmin}$$

-54-

卷五

Abb. 14

Relative Intensitätsverteilung

des E_{tot}

$E_{\text{tot}} = \text{const.} = 0.5$

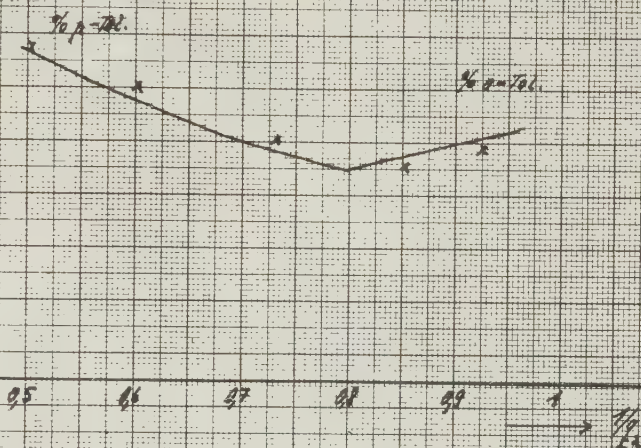
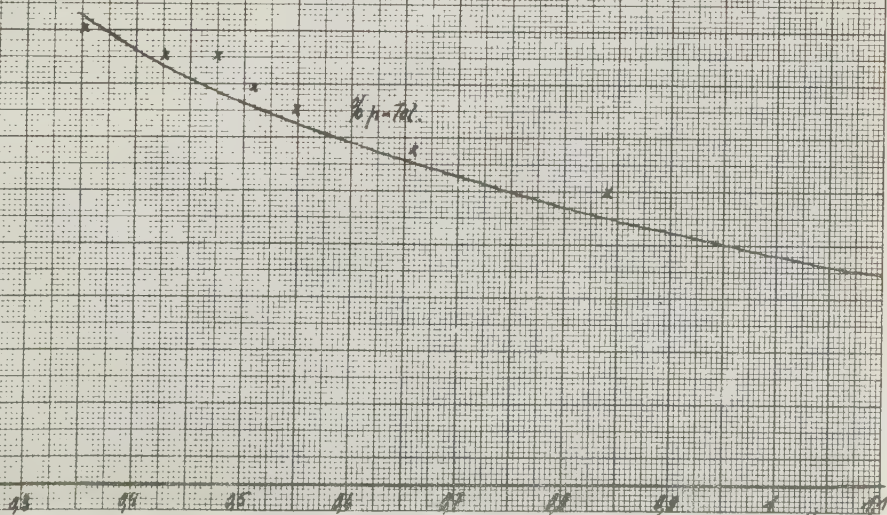


Abb. 15

Relative Intensitätsverteilung

des E_{tot}

$E_{\text{tot}} = \text{const.} = 0.35$



Raffinat 2 anfallen, fällt der Reinheitsgrad des im Raffinat 2 abgetrennten p-Toluidins, jedoch nur in verhältnismäßig geringem Maße.

In der Abb. 16 sind diese Verhältnisse nochmals gesondert dargestellt. Hier zeigt sich, daß erstens das p-Toluidin im Raff. 2 in höherer Reinheit anfällt als das o-Toluidin im Raff. 1, und daß zweitens folglich, wenn der Extrakt 2 die gewünschte Zusammensetzung 50 : 50 besitzen soll, weniger p-Tol. im Raff. 2 als o-Tol. im Raff. 1 vorhanden sein muß. Der bei $1/q_2 = 0,8$ mit a bezeichnete Differenzbetrag fällt als Verunreinigung des o-To. im Raff. 1 an. Gleiche Mengen beider Toluidine würden erst bei $1/q_2 = 0,925$, bei b in der Abb. 16 abgetrennt, doch würde der Extr. 2 dann nicht die Zusammensetzung 1 : 1 sondern 3,5 : 3,1 zeigen.

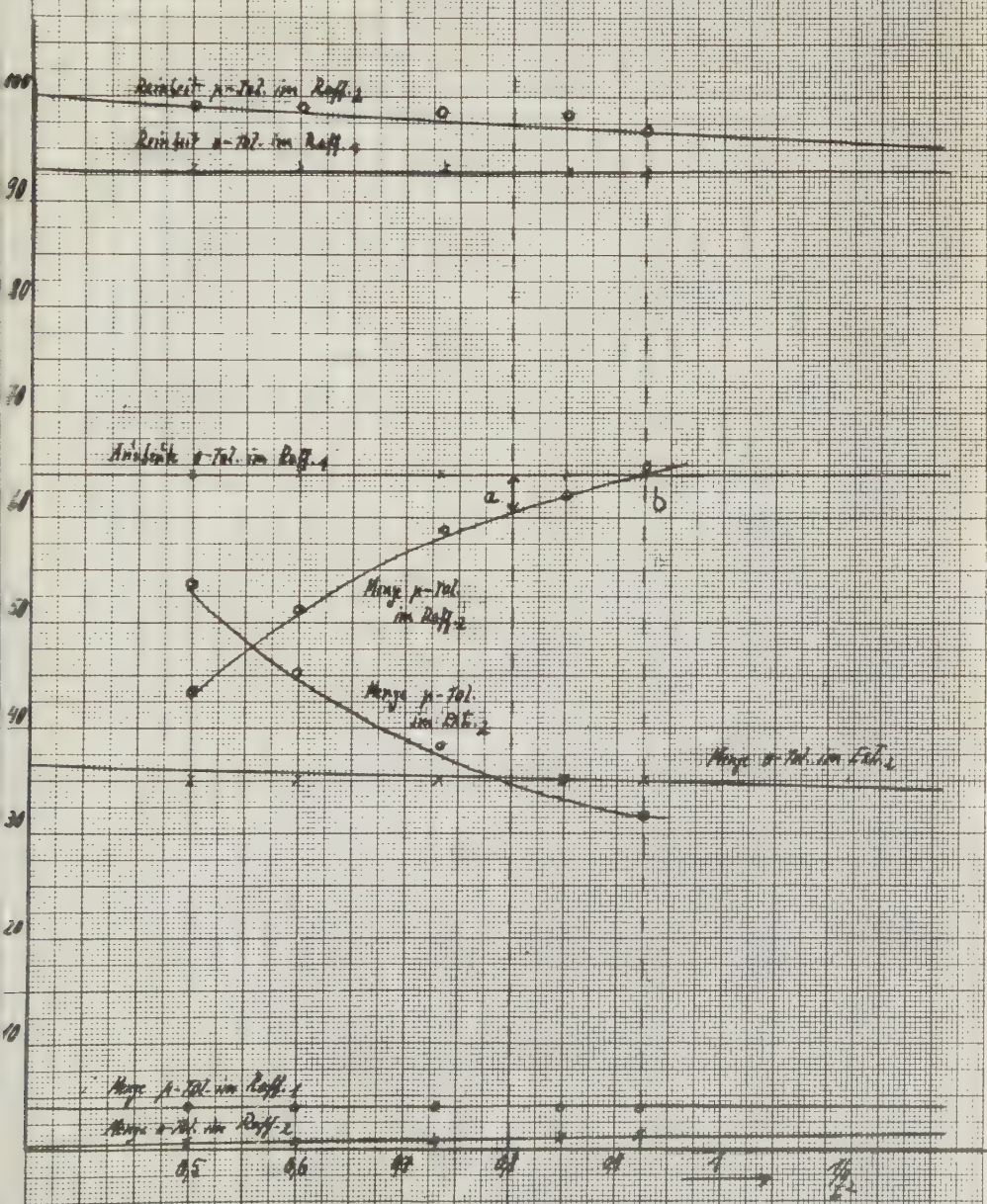
Gleiche Mengen von p-Toluidin im Raff. 2 und Extr. 2 liegen bei $1/q_2 = 0,56$ vor, allerdings nicht jeweils 50 % der eingesetzten Mengen, sondern nur 47,5 %. Die fehlende p-Toluidinmenge tritt im Raff. 1 als Verunreinigung des o-Toluidins auf, welches ja bei $q_1 = 0,5$ nur in einer Reinheit von 93 % abgetrennt wird.

Arbeitet also die erste Kolonne bei $q_1 = 0,5$, so wird die gewünschte Zusammensetzung des Extr. 2 erreicht, wenn die zweite Kolonne bei $1/q_2 = 0,8$ arbeitet. Hierbei wird das o-Toluidin im Raff. 1 in geringerer Reinheit, jedoch mit höherer Ausbeute als bei $q_1 = 1/q_2 = q_m$ abgetrennt. Auch die Ausbeute des p-Toluidins im Raff. 2 steigt hierbei an, von 56 % bei q_m auf 60 %, wobei jedoch der Reinheitsgrad nur unwesentlich, experimentell nicht meßbar abfällt.

Dies kommt noch viel deutlicher in einer zweiten Versuchsreihe zum Ausdruck, bei der q_1 auf 0,35 konstant gehalten und $1/q_2$ zwischen 0,35 und 0,84 variiert wurde. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der Tab. 4 zusammengefaßt.

Abb. 16

$g_1 = \text{const.} = 0.5$



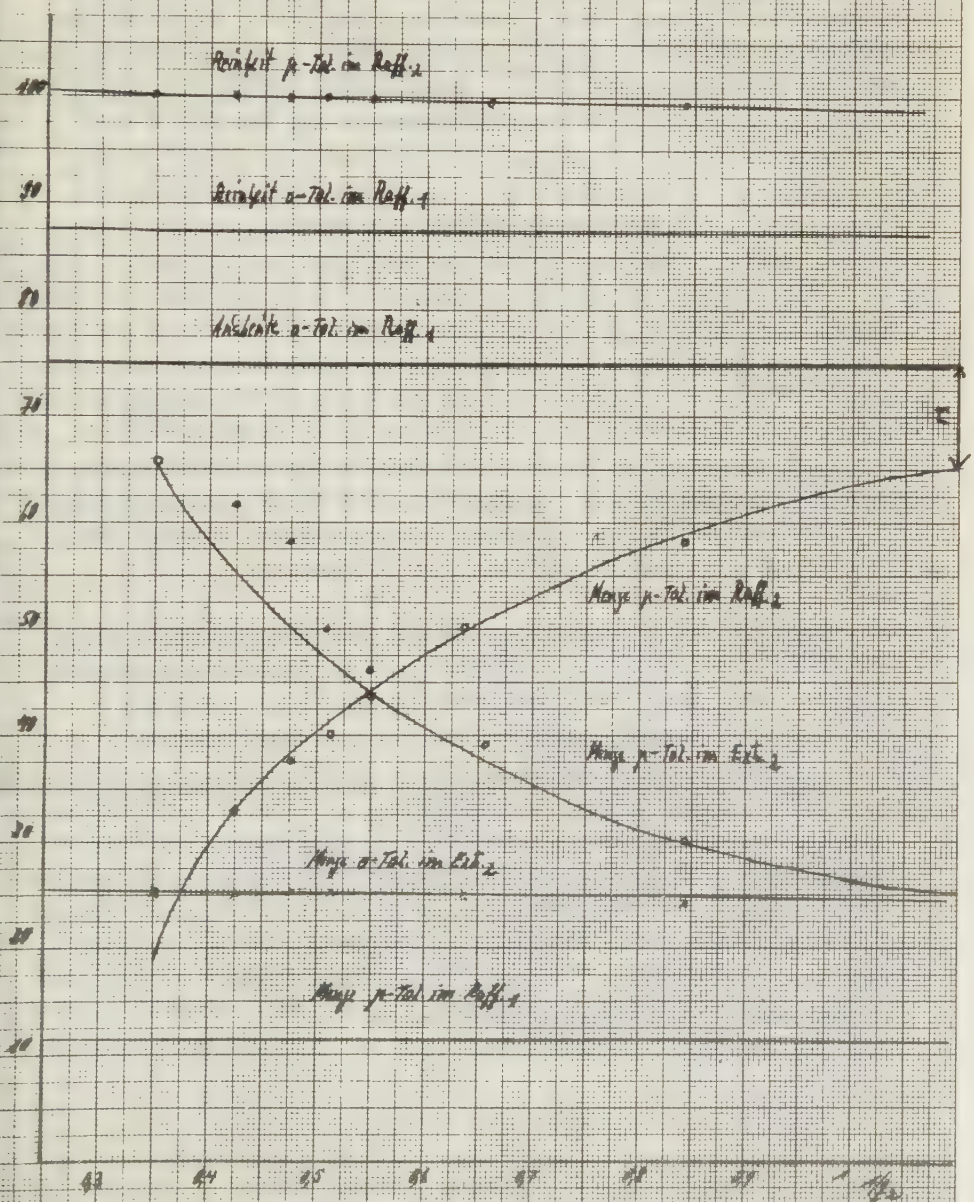
Die relative Zusammensetzung des Extr. 2 ist in der Abb. 15 gegen $1/q_2$ aufgetragen.

Die Abb. 17, in welcher die Mengen von o- und p-Tol. im Raff. 1 und 2 sowie im Extr. 2 entsprechend den Werten der Tab. 4 aufgetragen sind, läßt erkennen, daß innerhalb der experimentell eingestellten Variationen von $1/q_2$ die gewünschte Zusammensetzung 50 : 50 des Extr. 2 nicht erreicht wurde. Mit steigendem $1/q_2$ wurde der Gesamtdurchsatz der zweiten Kolonne so gering, daß in den Mischzonen keine Durchmischung der beiden Phasen mehr stattfand, weshalb die Versuchsreihe bei $1/q_2 = 0,84$ abgebrochen wurde. Die ausgezogen gezeichneten, errechneten Kurven sind jedoch auch für größere Werte von $1/q_2$ extrapoliert und zeigen, daß die gewünschte Zusammensetzung des Extr. 2 erst bei $1/q_2 = 1,1$ erreicht werden würde. Im Raff. 1 fallen bei $q_1 = 0,35$ insgesamt 75 % des eingesetzten o-Tol. mit 87 %-iger Reinheit an, die Ausbeute ist also gegenüber $q_1 = q_m$ um 18 % erhöht, allerdings auf Kosten des Reinheitsgrades. Im Raff. 2 würden bei $1/q_2 = 1,1$ 64 % des eingesetzten p-Tol. mit einem Reinheitsgrad von 99 % anfallen. Die Ausbeuten und Reinheitsgrade der beiden Toluidine im Raff. 1 und 2 unterscheiden sich also noch stärker als bei der Versuchsreihe mit $q_1 = 0,5$. Die geringere Ausbeute an p-Tol. erklärt sich durch das Auftreten von 11 % der eingesetzten Menge als Verunreinigung des o-Tol. im Raff. 1. Diese Differenz der Ausbeuten des o-Tol. im Raff. 1 und des p-Tol. im Raff. 2 ergibt sich als Strecke c in der Abb. 17.

Mit kleiner werdendem q_1 steigt also die Ausbeute des o-Tol. im Raff. 1 an, fällt jedoch dessen Reinheitsgrad. Mit steigendem $1/q_2$ nimmt die Ausbeute des p-Tol. im Raff. 2 zu, wird dessen Reinheitsgrad jedoch nur unwesentlich kleiner. Hier kann auch der gleiche Reinheitsgrad wie bei dem Verfahren mit dem Verhältnis q_m erreicht werden, wobei die Ausbeute sogar noch etwas höher ist.

Abb. 17

$$q_2 - \text{const.} = 0,35$$



Wenn auch in der zweiten Versuchsreihe mit $q_1 = 0,35$ das diesem zuzuordnende $1/q_2 = 1,1$ experimentell nicht erreicht wurde, so ist doch aus der Lage der Meßpunkte des Extr. 2 zu der errechneten Kurve zu erkennen, daß auch für dieses Beispiel die Gl. (20) gilt.

Versuche mit q_1 größer als q_m , bei denen das o-Tol. in einem höheren Reinheitsgrad als bei q_m anfallen würde, wurden nicht unternommen, da Reinheitsgrade über 99 % analytisch nicht mit genügender Genauigkeit festgestellt werden können. Aus der Gl. (20) ergibt sich jedoch, daß auch jedem q_1 größer als q_m ein solches $1/q_2$, in diesem Falle kleiner als $1/q_m$ zugeordnet werden kann, daß der Extr. 2 die gewünschte Zusammensetzung 1 : 1 zeigt. Das o-Tol. im Raff. 1 wird dann in höherer Reinheit als das p-Tol. im Raff. 2 abgetrennt, und ein Teil des o-Tol. geht zusammen mit dem p-Tol. in das Raff. 2.

Auch beim Zweikolonnenverfahren kann also der Reinheitsgrad einer Komponente durch Veränderung von q_1 bzw. q_2 vergrößert werden, jedoch wird hierbei gleichzeitig der Reinheitsgrad der zweiten Komponente verschlechtert. Die Erhöhung des Reinheitsgrades bedingt jedoch keine Verschlechterung der Ausbeuten, wie ein Vergleich der Abb. 16 und 17 mit der Abb. 11 erweist.

Kommt es darauf an, vornehmlich eine Komponente, beispielsweise die im Raff. 2 anfallende, in großer Reinheit abzutrennen und die zweite, im Raff. 1 in nicht so großer Reinheit zu gewinnen, so besitzt das oben beschriebene Verfahren ($q_1 \neq 1/q_2$, jedoch $q_1/q_2 = \frac{1}{k_1 k_2}$ nach Gl. 20) noch einen anderen wesentlichen Vorteil

Fordert man für die erste Kolonne gleichen Durchsatz wie beim Verfahren bei q_m , so ist die Menge des Extraktionsmittels und die des Lösungsmittels - des Extraktionsmittels der ersten Kolonne -

in der zweiten Kolonne kleiner als beim Verfahren bei q_m , denn q_1 und q_2 sind kleiner als bei $q_1 = 1/q_2 = q_m$. Sowohl zur Rückgewinnung des Lösungsmittels des Raff. der zweiten Kolonne als auch zur Konzentrierung des Extraktes dieser Kolonne ist weniger Energie aufzuwenden.

Bei gleichem Energieaufwand kann also der Durchsatz vergrößert werden, vorausgesetzt, daß die Arbeitsbedingungen der Kolonnen dies zulassen (vergl. w.u.). Wenn q_1 kleiner als q_m gewählt wird, aber V_E gleichbleibt, muß wegen

$$q_1 = \frac{V_E}{V_{L1}}, \quad V_{L1} \text{ (der Durch-$$

satz der Ausgangslösung) größer gewählt werden.

Allgemein ist bei dem Verfahren nach der Gl. (20) die Reinheit der im Raff. 1 abgetrennten Komponente desto größer, je größer q_1 ist, und die Reinheit der im Raff. 2 abgetrennten Komponente ist desto größer, je kleiner q_1 ist.

Der Durchsatz an Ausgangslösung ist am größten und der Energiebedarf am kleinsten, wenn die im Raff. 2 vornehmlich anfallende Komponente in großer Reinheit gewonnen wird.

Anwendungsgrenzen des Zweikolonnenverfahrens bei ungleichen Strömungsverhältnissen in beiden Kolonnen.

Wie die Versuchsreihe mit $q_1 = 0,35$ zeigt, konnte das entsprechende $1/q_2$ experimentell nicht erreicht werden, da der Gesamtdurchsatz der zweiten Kolonne zu gering wurde. Hieraus ergibt sich, daß die Variationsmöglichkeiten von q_1 und $1/q_2$ auf bestimmte Grenzen beschränkt sind. Diese Grenzen sollen im folgenden untersucht werden.

Nach den Feststellungen von Scheibel (8) ist die Trennleistung einer Kolonne in erster Linie vom Durchsatz und in zweiter Linie vom Strömungsverhältnis der beiden Phasen abhängig. Eine

Voraussetzung für das Zweikolonnenverfahren waren gleiche Trennleistungen beider Kolonnen. Diese Voraussetzung ist beim Strömungsverhältnis $q_1 = 1/q_2 = q_m$ erfüllt, denn beide Kolonnen arbeiten bei gleichen Strömungsverhältnissen und gleichem Durchsatz. Arbeitet man jedoch bei q_1 ungleich q_m , dann sind die Strömungsverhältnisse und Durchsätze in beiden Kolonnen verschieden.

Bei den verwendeten Kolonnen war nun zwar keine Abhängigkeit der Trennleistung vom Strömungsverhältnis der beiden Phasen festzustellen, jedoch ergab sich aus einer Versuchsreihe eine deutliche Abhängigkeit dieser Trennleistung vom Gesamtdurchsatz jeder Kolonne.

So verringert sich die Trennleistung einer Kolonne (S. 34) bei einer Abnahme des Gesamtdurchsatzes von 2 auf 1,5 L/Std. von 5 theoretischen Kammern auf 4,3. Wie sich aus der Abb. 9 (S.34) ergibt, ändert sich hierbei der Reinheitsgrad der im Raff. anfallenden Komponente nur wenig, weshalb in diesem Durchsatzbereich die Trennleistung der Kolonne als etwa konstant angesehen werden kann.

Vermindert man den Gesamtdurchsatz jedoch auf 1 L/Std., so nimmt die Trennleistung auf 2 theoretischen Kammern ab, wodurch sich der Reinheitsgrad der abgetrennten Komponente von 98 auf 83 % vermindert. Eine gleichzeitige Erhöhung der Ausbeute hängt von der Größe des Verteilungsfaktors B ab, denn wie die Abb. 1 (S.5) zeigt, bleibt die im Raff. anfallende Menge einer Substanz bei B kleiner als 1 oberhalb einer bestimmten Kammerzahl konstant.

Wählt man also q_1 kleiner als q_m , so wird, wenn man den Gesamtdurchsatz der ersten Kolonne konstant hält, der Gesamtdurchsatz der zweiten Kolonne und deren Trennleistung immer geringer. Bei einer schlechteren Trennleistung der zweiten Kolonne fällt aber das p-Toluidin in deren Raff. zusammen mit mehr o-Toluidin, also in geringerer Reinheit an. Da die Ausbeute an p-Toluidin im Raff. 2 unabhängig von der Trennleistung dieser Kolonne ist - der

Verteilungsfaktor des p-Toluidins in der zweiten Kolonne ist bedeutend kleiner als 1 - ist auch die Menge an p-Toluidin, welche im Extrakt 2 anfällt, unabhängig von der Trennleistung. Dagegen nimmt die Menge des o-Toluidins im Extrakt 2 bei geringerer Trennleistung ab, die Zusammensetzung dieses Extraktes 2 verschiebt sich also zu Gunsten des p-Toluidins und entspricht nicht mehr der gewünschten von 50 : 50. Diese Zusammensetzung würde erst bei einem Wert von $1/q_2$ erreicht, welcher kleiner ist als derjenige, welcher sich aus der Gl. (20) ergibt.

Wählt man dagegen q_1 größer als q_m , so wird beim entsprechenden $1/q_2$ der Gesamtdurchsatz der Kolonne 2 größer als der der Kolonne 1. Mit wachsendem Gesamtdurchsatz steigt jedoch der innere Widerstand einer Kolonne dem Durchfluß gegenüber so stark an, daß es schließlich zu einer vollständigen Stauung kommt. Die verwendete Kolonne staute bei einem Durchsatz von 2,5 L/Std.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, wie der Durchsatz der zweiten Kolonne sich in Abhängigkeit von q_1 beim entsprechenden $1/q_2$ nach Gl. (20) und konstantem Durchsatz der ersten Kolonne ändert.

$$\text{Ges. Durchsatz der Kol.}_1 = \text{Extr.}_1 + \text{Raff.}_1$$

$$\text{Raff.}_1 = \frac{\text{Extr.}_1}{q_1} \quad \text{daraus:}$$

$$\text{Ges. D.}_1 = \text{Extr.}_1 \left(1 + 1/q_1 \right) \quad (34)$$

$$\text{und Extr.}_1 = \frac{\text{Ges. D.}_1}{1 + 1/q_1}$$

Der Gesamtdurchsatz der Kolonne₂ ergibt sich zu:

$$\text{Ges.D.}_2 = \text{Extr.}_2 + \text{Raff.}_2$$

Die Menge des Raff.₂ entspricht jedoch der des Extr.₁, also folgt:

$$\text{Raff.}_2 = \text{Extr.}_1 \quad \text{und} \quad \text{Extr.}_2 = q_2 \cdot \text{Extr.}_1$$

$$\text{Ges.D.}_2 = q_2 \cdot \text{Extr.}_1 + \text{Extr.}_1$$

$$\text{Ges.D.}_2 = \frac{\text{Ges.D.}_1}{1 + 1/q_1} \cdot (1 + q_2)$$

Da jedoch nach Gl. (20) $q_1/q_2 = q_m^2$, ergibt sich

$$\text{Ges.D.}_2 = \frac{\text{Ges.D.}_1}{1 + 1/q_1} \cdot \left(1 + \frac{q_1}{q_m^2} \right) \quad (35)$$

Analog kann auch der Gesamtdurchsatz der Kolonne 2 konstant gehalten werden; es ändert sich dann der Gesamtdurchsatz der Kolonne 1. Bei konstantem Durchsatz der zweiten Kolonne ist die Menge des in diese einzuführenden Extraktes 1 durch q_2 gegeben, denn der Extr.₁ bildet ja das Raff.₂

$$\text{Ges.D.}_2 = \text{Extr.}_2 + \text{Raff.}_2$$

$$= q_2 \cdot \text{Raff.}_2 + \text{Raff.}_2$$

$$\text{Raff.}_2 = \frac{\text{Ges.D.}_2}{1 + q_2}$$

Für den Gesamtdurchsatz₁ ergibt sich dann:

$$\text{Ges.D.}_1 = \text{Extr.}_1 + \text{Raff.}_1$$

$$= \frac{\text{Ges.D.}_2}{1 + q_2} \cdot (1 + 1/q_1)$$

$$\text{Ges.D.}_1 = \frac{\text{Ges.D.}_2}{1 + q_2} \cdot \left(1 + \frac{1}{q_2 \cdot q_m^2} \right) \quad (36)$$

Bei $q_1 = 1/q_2 = q_m = 0,63$ laufen beide Kolonnen mit gleichen Durchsätzen. Vergrößert man jedoch q_1 , beispielsweise auf 0,8, so muß das entsprechende $1/q_2$ zu 0,5 eingestellt werden. Für den Durchsatz der 2. Kolonne ergibt sich dann $1,33 \cdot D_1$. Wird dagegen q_1 auf 0,5 verkleinert, erhält man für den Durchsatz der 2. Kolonne $0,75 \cdot D_1$.

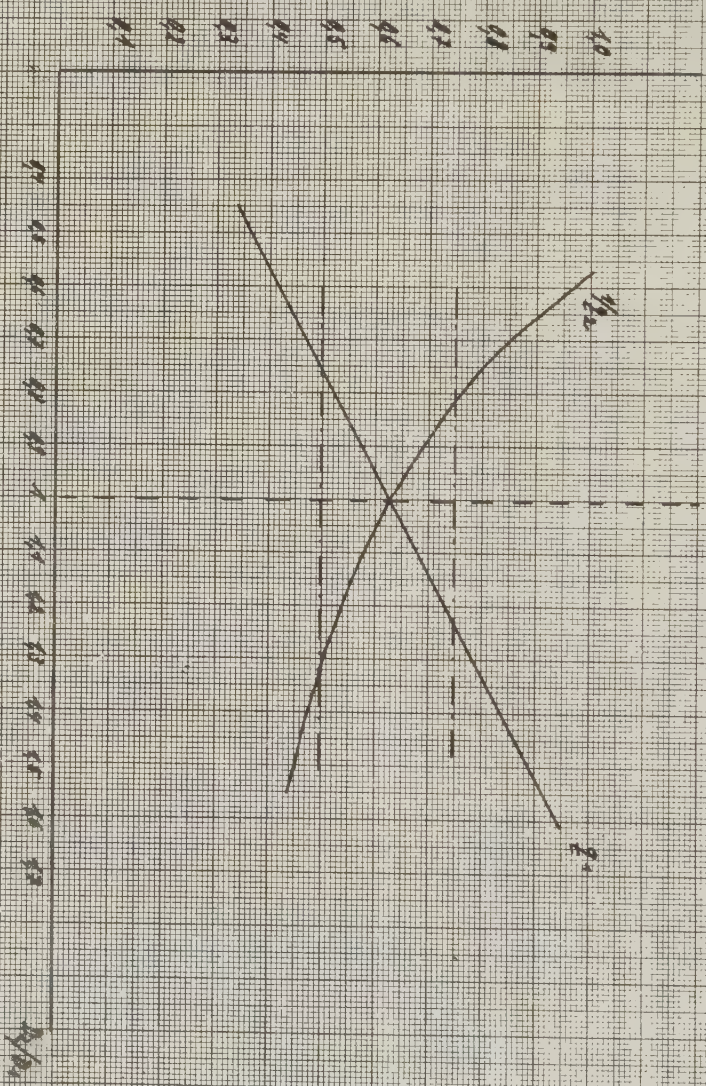
Analog sind die Verhältnisse, wenn man den Durchsatz der 2. Kolonne vorgibt. Beispielsweise ergibt sich bei $1/q_2 = 0,8$ für den Durchsatz der 1. Kolonne $1,33 \cdot D_2$.

Die Anwendungsgrenzen des Zweikolonnenverfahrens sind in der Abb. 18 für die verwendeten Kolonnen bei q_1 bzw. $1/q_2 = 0,5$ und $0,75$ eingezeichnet. Bei einem q_1 kleiner als 0,5 wird der Durchsatz und die Trennleistung der 2. Kolonne sehr gering, daher müßte diese, um die gewünschte Zusammensetzung des Extr.₂ zu sichern, bei einem kleineren $1/q_2$ als der Gl. (20) entspricht, arbeiten. Bei einem q_1 größer als 0,75 würde der Durchsatz der 2. Kolonne so groß werden, daß sie staut. Der Reinheitsgrad des im Raff.₁ abgetrennten o-Toluidins kann also nur zwischen etwa 93 und 99 % variiert werden.

Diese Grenzen sind selbstverständlich weitgehend von der Art der verwendeten Kolonnen abhängig und können durch geeignete Maßnahmen, wie z.B. durch Erhöhung der Rührgeschwindigkeit der Kolonne mit geringerem Durchsatz erweitert werden.

Bei den bisherigen Überlegungen wurde der Durchsatz einer Kolonne bei einem Wert konstant gehalten, welcher etwa der optimalen Trennleistung der Kolonne entspricht. Setzt man jedoch voraus, daß diese Trennleistung über einen gewissen Bereich vom Gesamtdurchsatz nur wenig abhängig ist und sich erst außerhalb dieses Bereiches, wie aus den Messungen von Scheibel bekannt ist, stark vermindert, so kann man bei einem durch q_1 bzw. $1/q_2$ vorgegebenen Verhältnis von D_2/D_1 den Durchsatz der unabhängigen Kolonne so vergrößern oder verkleinern, daß dieser zwar innerhalb des Bereiches konstanter Trennleistung bleibt, der Durchsatz der abhängigen Kolonne sich jedoch dem Durchsatz optimaler Trennleistung nähert. D_1 soll also

44. 18



4/10

möglichst wenig größer oder kleiner und D_2 möglichst wenig kleiner, bzw. größer als der Durchsatz optimaler Trennleistung sein.

Bezeichnet man den Durchsatz der optimalen Trennleistung mit X , dann soll also sein

$$D_1 + D_2 = 2 X$$

Das Verhältnis D_2/D_1 ist in Abhängigkeit von q_1 bzw. $1/q_2$ durch die Gl. 35 und 36 gegeben zu:

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{(q_m^2 + q_1) \cdot q_1}{q_m^2 \cdot (q_1 + 1)} \quad \text{oder} \quad \frac{(1 + q_2) \cdot q_2 \cdot q_m^2}{1 + q_2 \cdot q_m^2}$$

Wählt man nun $X = 2 \text{ L/Std}$, wie sich für die verwendeten Kolonnen ergibt, so folgt für $q_1 = 0,5$ und $1/q_2 = 0,8$:

$D_1 = 2,28$ und $D_2 = 1,72 \text{ L/Std}$, gegenüber $D_1 = 2$ und $D_2 = 1,5 \text{ L/Std}$ ohne Anpassung an optimale Trennleistung.

Während also D_1 innerhalb des Bereiches konstanter Trennleistung größer wird, nähert sich D_2 dem gewünschten optimalen Durchsatz.

Für $q_1 = 0,35$ und $1/q_2 = 1,14$ folgt bei $X = 2 \text{ L/Std}$:

$D_1 = 2,7$ und $D_2 = 1,32 \text{ L/Std}$, gegenüber $D_1 = 2$ und $D_2 = 0,96 \text{ L/Std}$ ohne Anpassung an die optimale Trennleistung.

Bei letztgenanntem Beispiel liegen also auch bei Anpassung an die optimale Trennleistung beide Durchsätze außerhalb des gewünschten Durchsatzbereiches.

Durch Änderung des Durchsatzes der unabhängigen Kolonne kann also der Bereich, in welchem beide Kolonnen mit etwa gleicher Trennleistung arbeiten, erweitert werden, nämlich von

q_1 bzw. $1/q_2$ zwischen 0,5 bis 0,8 auf 0,42 bis 0,95.

Dies entspricht einer möglichen Änderung des Reinheitsgrades des o-Tol. von 90 auf 99 %.

Grundsätzlich wäre es jedoch erwünscht, auch für größere Abweichungen der Strömungsverhältnisse vom vorgegebenen q_m das einem beliebigen q_1 zuzuordnende $1/q_2$ so wählen zu können, daß im Extrakt der 2. Kolonne die Gl. (15 S. 16) erfüllt ist.

Man kann die Strömungsverhältnisse beliebig von q_m abweichen lassen und somit den Reinheitsgrad der im Raff. 1 oder im Raff. 2 abgetrennten Komponenten jedem Erfordernis anpassen, wenn man zwei Kolonnen verwendet, deren Trennleistungen bei den sich aus q_1 und dem entsprechenden $1/q_2$ ergebenden Durchsätzen gleich sind. Dann wären dem kontinuierlichen Zweikolonnenverfahren keine Beschränkungen in der Wahl der Strömungsverhältnisse in einer der beiden Kolonnen gesetzt.

Versuche mit Lösungen höherer Toluidinkonzentrationen.

In den bisher ausgeführten Versuchen wurde die Toluidinkonzentration so niedrig gehalten, daß im wässrigen Extrakt praktisch keine p_H -Änderung eintrat, die Verteilungskoeffizienten der Toluidine also konstant blieben. Die gewünschte Zusammensetzung des Extr. 2 zu 50 : 50 Teilen o - : p-Toluidin ergab sich bei $q_m = q_1 = 1/q_2$ und bei einem beliebigen q_1 , wenn diesem ein ganz bestimmtes $1/q_2$ zugeordnet wurde.

Um die Verhältnisse bei p_H -Änderungen während des Verfahrens und mit veränderlichen Verteilungskoeffizienten untersuchen zu können, wurde bei den folgenden Versuchen die Toluidinkonzentration der benzolischen Ausgangslösung auf 1 bzw. 5 Gew. % erhöht. Als wässrige Phase wurde wieder 0,5 molare Na-Citronensäurelösung vom p_H 3,2 verwendet.

Eine Konzentrationsabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten bei diesen höheren Konzentrationen konnte nicht festgestellt werden.

Versuche mit Lösungen von je 1 Gew. % o- und p-Toluidin.

Bei einem Strömungsverhältnis von $q_1 = 1$ der ersten Kolonne zeigte die aus dieser austretende wässrige Phase einen p_H -Wert von 3,6. Da die Abhängigkeit der p_H -Änderung im Extrakt von der Kammerzahl der Kolonne nicht bekannt ist, wurde das arithmetische Mittel der q_m -Werte als Annäherung benutzt, welche sich aus den Verteilungskoeffizienten der beiden Komponente bei den p_H -Werten der

ein- und austretenden wässrigen Phase ergeben.

$$q_m = q_m \frac{(p_H^{3,2})}{2} + q_m \frac{(p_H^{3,6})}{2} = \frac{0,63}{2} + \frac{1,43}{2} = 1,03$$

In der Versuchsreihe wurde das Strömungsverhältnis q_1 der 1. Kolonne konstant bei 1 gehalten und das der 2. Kolonne zwischen $1/q_2 = 1,45$ und $0,8$ variiert. Bei $1/q_2 = 1$ wurden im Raff. 1 53 % des o-Tol. in 97 %iger Reinheit und im Raff. 2 53 % des p-Tol. in 99,9 %iger Reinheit abgetrennt. Der Extrakt 2 besaß bei diesem $1/q_2 = 1$ die Zusammensetzung 46,5 % p- und 47 % o-Toluidin, was etwa einem Verhältnis von 1 : 1 entspricht.

Versuche mit Lösungen von je 5 Gew.% o- und p-Toluidin.

Bei einem Strömungsverhältnis von $q_1 = 1,2$ ändert sich in der 1. Kolonne der p_H -Wert der wässrigen Phase von 3,2 auf 4,2 und in der 2. Kolonne von 4,2 auf 4,0. Trotz Variorung von q_1 blieb die Zusammensetzung des Extr. 1 und Raff. 1 konstant, nämlich bei 80 % p- und 17 % o-Tol. bzw. bei 83 % o- und 20 % p-Toluidin. Im Extrakt fiel ein Niederschlag von reinem p-Toluidincitrat aus. Da beide Stoffe im Raffinat und Extrakt etwa die gleiche Reinheit besitzen, müßte das Strömungsverhältnis q_1 etwa bei $1/k_2$ liegen (vergl. Abb. 10 S. 35). Dem widerspricht jedoch, daß der Reinheitsgrad des Raffinates und Extraktes unabhängig vom Strömungsverhältnis zu sein scheint.

Nach der Abb. 8 (S.30) sollte sich bei einer p_H -Änderung von 3,2 auf 4,2 der Verteilungskoeffizient des o-Toluidins von 0,71 gegen 0,09 und der des p-Toluidins von 3,55 gegen 0,45 ändern. Wie man auch das Strömungsverhältnis ändert, stets werden sich die Verteilungsfaktoren der beiden Komponenten überschneiden.

Voraussetzung zur Trennbarkeit eines Zweikomponentensystems durch die Gegenstromextraktion war jedoch, daß der Verteilungsfaktor des einen Stoffes während der ganzen Extraktion größer ist als der des anderen Stoffes. Dies trifft für die Versuche mit 5 %igen Toluidinlösungen nicht mehr zu, denn es kann kein Strömungsverhältnis q gefunden werden, bei welchem über den gesamten p_H -Bereich der Kolonne β_2 stets größer als β_1 und insbesondere β_2

Stets größer und β_1 kleiner als 1 ist. In einem Teil der Extraktionskolonne tritt demnach wieder eine Rückextraktion ein, wodurch ein bereits erreichter Trenneffekt wieder verschlechtert wird.

Die Voraussetzung, wonach β_2 stets größer als β_1 sein soll, kann aber nicht nur durch Verringerung der Toluidinkonzentrationen, wie in den vorhergehenden Versuchen, sondern auch durch Erhöhung der Pufferkonzentration erreicht werden. Versuche, mit höheren Pufferkonzentrationen zu arbeiten, wurden für den Fall des Citratpuffers aufgegeben, da bei höheren Konzentrationen immer das p-Toluidincitrat auskristallisierte. Dadurch war eine quantitative Analyse nicht mehr möglich.

Grenzen und Möglichkeiten des Zweikolonnenverfahrens.

Beim Zweikolonnenverfahren kann eine Komponente eines Zweikomponentenausgangsgemisches durch entsprechende Erhöhung des Strömungsverhältnisses in beliebig hoher Reinheit abgetrennt werden. Praktisch sind jedoch der Erhöhung des Strömungsverhältnisses und damit der erzielbaren Reinheit durch die Leistungsfähigkeit der Kolonnen gewisse Grenzen gesetzt. Weichen nämlich die Strömungsverhältnisse stark von ihrem optimalen, durch die Konstruktion der Kolonnen gegebenen Wert ab, so ändert sich auch der Gesamtdurchsatz der Kolonnen so stark, daß die Trennleistungen erheblich absinken. Für die Wirksamkeit der Kolonnen ist daher nicht nur eine hohe Trennleistung, sondern auch eine weitgehende Unabhängigkeit der Trennleistung vom Gesamtdurchsatz zu fordern.

Es sei schließlich darauf hingewiesen - obwohl darüber keine Versuche vorliegen -, daß das Zweikolonnenverfahren nicht auf Zweikomponentensysteme beschränkt ist. Es können auch Gemische aus beliebig vielen z.B. n Komponenten mit unterschiedlichen von 1 bis n steigenden Verteilungskoeffizienten aufgetrennt werden. Hierbei wird in einem ersten Schritt bei q_{m1} , entsprechend k_1 und k_2 , die Substanz 1 im Raffinat der ersten Kolonne abgetrennt. Im Raffinat der zweiten Kolonne fallen hierbei die Stoffe 2 bis n an. In einem zweiten Schritt wird dann bei q_{m2} , entsprechend k_{n-1} und k_n die Komponente n abgetrennt und schließlich fällt in einem dritten Schritt

bei q_{m3} , entsprechend k_2 und k_3 die Komponente 2 an usw.. Zur Auftrennung eines Ausgangsgemisches aus n Komponenten sind somit $n-1$ Verfahrensschritte erforderlich.

Man kann auch das Gemisch aus n Komponenten an einer beliebigen Stelle, etwa zwischen den Stoffen 4 und 5 bei einem entsprechenden q_m aus k_4 und k_5 in zwei Fraktionen auftrennen und aus diesen bei q_m entsprechend k_3 und k_4 bzw. k_5 und k_6 die Stoffe 4 und 5 abtrennen. Das Zweikolonnenverfahren sollte daher sowohl die Auftrennung eines Gemisches in die Einzelkomponenten als auch die Abtrennung einzelner Komponenten des Gemisches unabhängig von deren Lage im Verteilungskoeffizientenspektrum des Gemisches ermöglichen.

Schlußfolgerung:

Die im theoretischen Teil entwickelten Grundlagen der Gegenstromextraktion mit 2 Kolonnen ließen die Möglichkeit erkennen, Zweikomponentengemische zu zerlegen, wenn in einem ersten Schritt des Zweikolonnenverfahrens gleiche Mengen der beiden Komponenten abgetrennt werden und der der ersten Kolonne nach Konzentrierung wieder zuzuführende Extrakt der zweiten Kolonne eine relative Zusammensetzung besitzt, die der des Ausgangsgemisches entspricht.

Es ergab sich, daß gleiche Mengen der beiden Stoffe in praktisch gleichem Reinheitsgrad im Raffinat der ersten und zweiten Kolonne anfallen, wenn man die erste Kolonne bei $q_m = (k_1 \cdot k_2)^{-1/2}$ und die zweite bei $1/q_m$ betreibt. Hierbei ist der Reinheitsgrad der beiden Komponenten und deren Ausbeute vom Verhältnis der Verteilungskoeffizienten der beiden Stoffe sowie der Trennleistung der Kolonnen abhängig. Eine Erhöhung des Reinheitsgrades beider Stoffe ist nur durch Verwendung von Kolonnen höherer Trennleistung möglich.

Zur Gewinnung einer Komponente in hohem Reinheitsgrad und in Bezug auf den Lösungsmittelbedarf bzw. Durchsatz an Ausgangsgemisch, kann das Verfahren verbessert werden, wenn die Strömungsverhältnisse so gewählt werden, daß $q_1/q_2 = \frac{1}{k_1 \cdot k_2}$ ist. Der der ersten Kolonne wieder nach der Konzentrierung zugeführte Extrakt der zweiten Kolonne hat auch dann die relative Zusammensetzung des Ausgangsgemisches, so daß eine kontinuierliche Arbeitsweise ohne Änderung der einmal eingestellten Gleichgewichte in den Kolonnen möglich ist. Die Verhältnisse gestalten sich besonders günstig, wenn die Bedingungen so gewählt werden, daß der mit hohem Reinheitsgrad zu gewinnende Stoff im Raffinat der zweiten Kolonne anfällt.

Theoretisch sind dem Reinheitsgrad dieses Stoffes keine Grenzen gesetzt, wenn das Strömungsverhältnis der zweiten Kolonne q_2 beliebig groß gewählt werden kann. Es ist im Gegensatz zur Extraktion mit einer Kolonne auch nicht zu befürchten, daß die Ausbeute schlechter wird, denn obwohl ein großer Anteil des zu gewinnenden Stoffes in das Extraktionsmittel übergeht, geht dieser Anteil nicht verloren, da er nach Konzentrierung immer wieder der Kolonnenanlage zugeführt wird.

Je größer der geforderte Reinheitsgrad ist, umso höher ist bei gleichem Durchsatz an Ausgangsgemisch der Bedarf an Lösungsmittel sowie an Energie zu dessen Aufarbeitung bzw. umso kleiner ist bei gleichen Lösungsmittelmengen der Durchsatz an Ausgangsgemisch.

Eine Vergrößerung des Reinheitsgrades durch Erhöhung des Strömungsverhältnisses bedeutet also beim Zweikolonnenverfahren nur einen höheren Aufwand an Zeit und Energie, jedoch keinen Verlust von Anteilen der gewünschten Substanz selbst.

Literaturverzeichnis

- 1.) Jantzen E.; Dechema Monographie Nr. 48 (1932).
Grob K.; Dechema Erfahrungsaustausch
"Flüssig-Flüssig-Extraktion" April 1954.
Treybal R.E.; Ind.Eng.Chem. 36 (1944)
38 (1946)
45 (1953)
46 (1954)
- 2.) Grob K.; (Loc. Cit. 1) Blatt 121213.
Davis, Hicks und Verneulen; Chem. Eng. Progr. 50 (1954 Nr. 4).
Morello und Poffenberger; Ind. and Eng. Chem. 42 (1950 Nr. 6).
- 3.) Hunter and Nash; Chem. Soc. Ind. London 51 (1932) 285.
Underwood; Ind. Chemist 10 (1934) 129
- 4.) Hunter and Nash; Loc. cit. 3
- 5.) Underwood; Loc. cit. 3
- 6.) Asselin and Comings; Ind. and Eng. Chemistry 42 (1950) Nr. 6
- 7.) Stauff; DAS 1 024 489 IVc/12c v. 20.2.1953 ausgelegt: 20.2.1953
- 8.) Scheibel and Karr; Ind. Eng. Chem. 42 (1950) Nr. 6
- 9.) Scheibel; Chem. Ing. Progr. Oktober 1948
- 10.) Kortüm Gustav; "Kolorimetri und Spektralphotometrie",
Springer Verlag 1948, S. 195
- 11.) Hecker E.; "Verteilungsverfahren im Laboratorium"
Verlag Chemie (1955) S. 106

